



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# KVANTOVĚ MECHANICKÉ STUDIUM STABILITY FÁZÍ V KOVOVÝCH SYSTÉMECH

QUANTUM MECHANICAL STUDY OF PHASE STABILITY IN METALLIC SYSTEMS

DIZERTAČNÍ PRÁCE  
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Ing. TOMÁŠ KÁŇA

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

prof. RNDr. MOJMÍR ŠOB, DrSc.

BRNO 2009



## Abstrakt

Práce se zabývá teoretickým studiem stability fází vybraných kovových systémů. Navrhuje model strukturních transformací disilicidů tranzitivních kovů  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{VS}_2$  a  $\text{TiSi}_2$  a paladiové tenké vrstvy na kubických substrátech  $\text{W}(001)$  a  $\text{Nb}(001)$ . Získané výsledky umožňují zobrazit profil celkové energie během transformací, určit aktivační energii nutnou pro danou transformaci a také přibližně odhadnout teplotu, za které je transformace možná. Celková energie je spočtena metodou linearizovaných přidružených rovinných vln s úplným zahrnutím krystalového potenciálu (FLAPW), implementovanou v programovém balíku WIEN2k. Pro výměnnou a korelační energii je použita zobecněná gradientová aproximace (GGA) i aproximace lokální hustoty (LDA).

U disilicidů tranzitivních kovů se ukazuje, že vypočtené teploty pro strukturní transformace jsou vyšší než teploty tavení těchto materiálů. Srovnání našich energetických profilů s profily získanými pomocí meziatomových semiempirických potenciálů typu Bond Order pomáhá výrazně zlepšit nastavení některých jejich fitovaných parametrů. Strukturní transformaci tenké vrstvy Pd na kubických substrátech se podařilo modelovat v souladu s dostupnými experimentálními daty. Odhad teploty 168 K nutné pro přechod modelového nekonečného krystalu Pd ze struktury hexagonální těsně uspořádané (hcp) do dvojité hexagonální těsně uspořádané (dhcp) umožnil objasnit chování Pd vrstev na kubických substrátech  $\text{W}(001)$  a  $\text{Nb}(001)$ . Pd vrstvy silnější než 100 monovrstev na substrátu  $\text{W}(001)$  mění svoji výchozí hcp strukturu na dhcp již při pokojové teplotě. Tenčí vrstvy se takto transformují až po vyžhání na 400 K v důsledku silného vlivu kubického substrátu. Rozdíl mezi odhadnutou teplotou transformace pro nekonečný krystal a naměřenou teplotou pro Pd vrstvu se dá vysvětlit současným vlivem doménové struktury vrstvy a substrátu. Zároveň byly analyzovány různé přístupy k transformaci výchozí hcp struktury do základní struktury Pd kubické plošně centrované a byl identifikován nejlépe vyhovující model, který respektuje doménové uspořádání Pd filmu.



## Summary

This work presents a theoretical study of stability of phases in selected metallic systems. We propose a model of structural transformations in transition metal disilicides  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$  and  $\text{TiSi}_2$  and in Pd thin films grown on cubic substrates W(001) and Nb(001). The obtained results yield the total energy profiles for the structural transformations studied, the activation energies needed for each individual transformation and an estimate of the temperature at which the structure can transform. The total energies are calculated by full-potential linearized augmented plane waves (FLAPW) method incorporated in the WIEN2k code. Both generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA) are employed for the exchange-correlation term.

It turns out that temperatures corresponding to the activation energies of structural transformations in transition metal disilicides exceed their melting temperatures. Comparing the resulting total energy profiles to those obtained by the semiempirical Bond Order interatomic potentials (BOP) substantially helps to adjust the fitting parameters of the BOPs. The estimated temperature of 168 K needed to transform the hcp structure of an infinite Pd crystal into the dhcp structure explains the behavior of the Pd thin film on W(001) and Nb(001) substrates. Pd films deposited on W(001) substrate and thicker than about 100 monolayers undergo this transformation already at room temperature. Thinner films need to be annealed at 400 K first, due to their stronger interaction with the substrate. The difference between the computed result and a real temperature at which the hcp Pd film transforms its structure to the dhcp can be explained by both the interaction between the film and the substrate and by the influence of the domain topology of the film. Analyzing different models of transformation of the initial hcp Pd structure to the ground state fcc structure, we identified the optimum model that respects the domain topology of the Pd film.

## Klíčová slova

výpočty elektronové struktury, bezdifúzní fázové transformace, disilicidy tranzitivních kovů, paladium, tenké vrstvy

## Keywords

electronic structure calculations, displacive phase transformations, transition metal disilicides, palladium, thin films

KÁŇA, T. *Kvantově mechanické studium stability fází v kovových systémech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 85 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Mojmír Šob, DrSc.

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval.

Ing. Tomáš Káňa

V první řadě děkuji svému školiteli, prof. RNDr. Mojmíru Šobovi, DrSc., za cenné připomínky, odbornou pomoc a trpělivé vedení při vypracovávání této práce. Dále bych chtěl poděkovat svým kolegům z Ústavu fyziky materiálů Akademie věd České republiky, v.v.i., zejména pak Ing. Miroslavu Čákovi, PhD a Ing. Martinu Zelenému, PhD za podnětné diskuze a technickou pomoc. Děkuji také svým rodičům za jejich podporu během celého mého studia. Bez ní by tato práce vůbec nemohla vzniknout. Děkuji také své manželce Magdaléně za její trpělivost a povzbuzování při psaní práce.

## OBSAH

<b>1 Úvod a cíle práce</b>	<b>3</b>
1.1 Úvod	3
1.2 Cíle dizertační práce	3
<b>2 Přehled současného stavu problematiky</b>	<b>5</b>
2.1 Fáze kovového systému	5
2.2 Krystalizace a změna krystalické struktury	6
2.3 Modelování transformace struktury	7
2.3.1 Model monokrystalu a simulace fázových transformací	8
2.3.2 Složitější modely	10
2.4 Současný stav výzkumu disilicidů a tenkých vrstev paladia	10
2.4.1 Fázové transformace v disilicidech tranzitivních kovů	10
2.4.2 Tenké vrstvy paladia na kubických substrátech W a Nb	13
2.5 Shrnutí kapitoly	13
<b>3 Teorie: Mnohočásticový problém pevné látky</b>	<b>14</b>
3.1 1. stupeň: Bornova-Oppenheimerova aproximace	14
3.2 2. stupeň: Teorie funkcionálu hustoty	15
3.2.1 Hohenbergovy a Kohnovy teorémy	15
3.2.2 Kohnovy-Shamovy rovnice	16
3.2.3 Výměnný a korelační funkcionál	18
3.3 3. stupeň: Řešení rovnic	20
3.4 Stručně o pseudopotenciálu	22
3.5 Metoda přidružených rovinných vln (APW)	24
3.6 Metoda LAPW	27
3.6.1 Regulární metoda LAPW	27
3.6.2 LAPW s lokálními orbitály (LAPW+LO)	30
3.7 Metoda APW+lo	31
3.7.1 "Čistý" soubor bázevých funkcí APW+lo	31
3.7.2 Smíšený soubor bázevých funkcí LAPW/APW+lo	32
3.7.3 Metoda APW+lo s lokálními orbitály (APW+lo+LO)	33
3.8 Shrnutí kapitoly	33
<b>4 Transformace struktury disilicidů tranzitivních kovů</b>	<b>34</b>
4.1 Krystalová struktura disilicidů tranzitivních kovů	34
4.2 Získané výsledky a jejich diskuse	41
4.2.1 Transformační dráhy mezi základními strukturami disilicidů	41
4.2.1.1 Transformace mezi strukturami C11 <sub>b</sub> a C40	42
4.2.1.2 Transformace mezi strukturami C40 a C54	48
4.2.1.3 Transformace mezi strukturami C11 <sub>b</sub> a C54	53
4.2.2 Diskuse profilů energie podél studovaných transformačních drah	56
4.3 Shrnutí kapitoly	58

<b>5 Tenké vrstvy Pd na kubických substrátech W a Nb</b>	<b>59</b>
5.1 Struktura tenkých vrstev Pd . . . . .	59
5.2 Získané výsledky a jejich diskuse . . . . .	60
5.2.1 Modely strukturních transformací . . . . .	60
5.2.1.1 Transformace hcp – dhcp . . . . .	62
5.2.1.2 Transformace hcp – fcc . . . . .	65
5.2.1.3 Diskuse stability hcp a dhcp Pd vrstev . . . . .	69
5.2.1.4 Transformace hcp – fcc v doménovém uspořádání vrstvy . . . . .	70
5.3 Shrnutí kapitoly . . . . .	75
<b>6 Závěr a výhledy</b>	<b>76</b>
6.1 Závěr . . . . .	76
6.2 Výhledy . . . . .	77
<b>Literatura</b>	<b>78</b>
<b>Seznam použitých zkratk a symbolů</b>	<b>83</b>
<b>Seznam vlastních prací vztahujících se k tématu dizertační práce</b>	<b>85</b>



# 1. ÚVOD A CÍLE PRÁCE

## 1.1. Úvod

Studium stability materiálů a jejich krystalických modifikací je jedním z hlavních úkolů počítačového materiálového výzkumu (Computational Materials Science). Chování materiálů a stabilita jejich různých fází se často studuje pomocí kvantově mechanického (ab initio) přístupu nebo semiempirických atomistických modelů. Tato práce je věnována kvantově mechanickému studiu stability fází vybraných kovových systémů, konkrétně paladia a disilicidů tranzitivních kovů ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ ).

Vhodný teoretický model dovoluje studovat plynulý přechod mezi různými krystalickými modifikacemi studovaného systému. Během postupných změn struktury při její transformaci se odpovídajícím způsobem mění i celková energie. Energetický profil strukturní transformace poskytne důležitou informaci o stabilitě konkrétní krystalické modifikace daného materiálu. Podmínkou dobrého popisu stability je dobře strukturně navržený model transformace, což je i jedním z cílů předkládané práce.

Studium stability a změn struktury materiálu je navíc přínosem i pro samotné teoretické modelování. Fakt, že při transformaci jsou vazby mezi atomy v materiálu podrobeny velkému zatížení, dovoluje testovat úspěšnost, s jakou model tyto vazby popisuje. V atomistických modelech používaných pro simulaci plastické deformace materiálu je chemická vazba mezi atomy charakterizována pomocí semiempirických meziatomových potenciálů. Ty vyžadují adjustaci některých parametrů tak, aby se chování modelu při zatěžování a změně struktury co nejvíce přiblížilo skutečnému chování materiálu. Přesnější popis vazebných poměrů a vnitřní stavby materiálů poskytují kvantově mechanické modely vycházející z prvních principů. Ty přímo popisují komplexní chování materiálu jako souboru iontů a elektronů v dané krystalické struktuře a nemusejí aproximovat meziatomové potenciály v materiálu empirickými funkcemi s nastavitelnými parametry.

Jedním z často užívaných atomistických přístupů k semiempirickému modelování jsou Bond Order Potentials (BOP) [1, 2]. Používají se mimo jiné pro simulaci pohybu dislokací a plastické deformace materiálu. Jejich vývoj pro tranzitivní kovy jako například Mo [3] a jejich intermetalické sloučeniny (hlavně s křemíkem [4, 5]) byl podnětem pro zkoumání těchto materiálů také na základě kvantově mechanických výpočtů.

Již v roce 1929 uvedl Paul A. M. Dirac [6], že *"potřebné fyzikální zákony pro matematický popis velké části fyziky a celé chemie jsou již kompletně známy. Potíž je pouze v tom, že přesná aplikace těchto zákonů vede k rovnicím příliš komplikovaným na to, aby se daly řešit."* Teprve zavedení moderní výpočetní techniky a efektivních matematických metod umožnilo v řadě případů řešení těchto rovnic najít. Obecně to ovšem stále ještě neumíme. V této práci jsme pro popis elektronů v periodickém potenciálu iontů použili metodu linearizovaných přidružených rovinných vln (Linearized Augmented Plane Waves, LAPW) [7, 8]. Jejich vzájemná interakce je popsána v rámci teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory) [9, 10].

## 1.2. Cíle dizertační práce

Spojení kvantově mechanických výpočtů s atomistickými simulacemi zapadá do současného trendu mnohoúrovňového modelování (Multiscale Modeling of Materials [11]). Základy k mnohoúrovňovému modelování disilicidů tranzitivních kovů se snažíme položit v první části práce. Fitování parametrů meziatomových potenciálů pro BOP bude umožněno srovnáním našich výpočtů celkové energie pro různé prostorové kon-

## 1.2. CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

figurace atomů během transformace s výsledky atomistických simulací pomocí BOP. Uvažované krystalické modifikace zahrnují tři pozorované struktury disilicidů tranzitivních kovů:  $C11_b$  (výchozí pro  $\text{MoSi}_2$ , Pearsonův symbol tI6), C40 (výchozí pro  $\text{VSi}_2$ , Pearsonův symbol hP9) a C54 (výchozí pro  $\text{TiSi}_2$ , Pearsonův symbol oF24).

Druhým cílem práce je zkoumání stability hexagonální těsně uspořádané krystalické modifikace paladia, kterou se podařilo vypěstovat ve formě tenkých Pd vrstev na kubických substrátech W(001) a Nb(001) [12–16]. Již samotný fakt, že se podařilo připravit Pd v jiné než základní krystalické modifikaci – plošně centrované kubické (face-centered cubic, fcc) – byl velkým úspěchem experimentátorů. Dalo by se čekat, že po žihání Pd vrstvy na substrátu W(001) při 400 K nebo po žihání Pd vrstvy na substrátu Nb(001) při 600 K bude mít Pd snahu přejít z metastabilní hcp modifikace do své základní struktury fcc. Místo toho však byla při obou žiháních pozorována transformace do struktury dvojité hexagonální těsně uspořádané (double-hcp, dhcp), která se od výchozí hcp struktury liší vrstvením těsně uspořádaných (0001) rovin [16, 17]. Tato strukturní změna se realizuje dokonce již při pokojové teplotě v hcp Pd filmech silnějších než 100 monovrstev.

Stabilitu hcp a dhcp struktury paladia v tenkých vrstvách na kubických substrátech může vysvětlit právě kvantově mechanické modelování transformace. Výsledek modelování může být užitečný technologicky, a to pro další přípravu tenkých Pd vrstev. Ty stojí v popředí zájmu vzhledem k možnému feromagnetismu krystalické modifikace hcp Pd [15, 18].

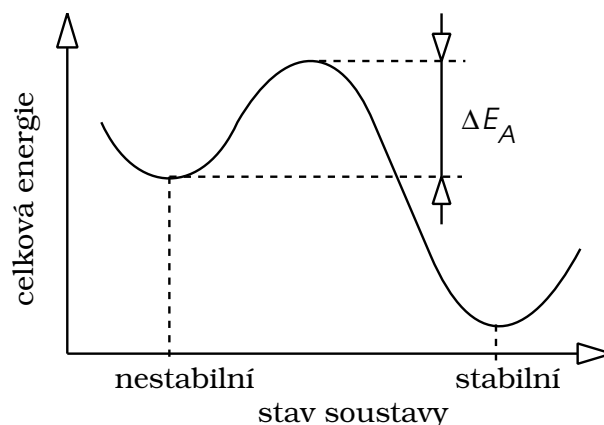
Práce je rozvržena do 6 kapitol. Po úvodní kapitole následuje přehled současné problematiky modelování fázových přeměn a strukturních transformací. Následuje popis použité metody LAPW v rámci teorie funkcionálu hustoty DFT. Výsledky modelování transformací mezi krystalickými modifikacemi disilicidů tranzitivních kovů jsou popsány v kapitole 4. V kapitole 5 jsou diskutovány výsledky zkoumání stability hcp a dhcp krystalické modifikace Pd. Závěrečná šestá kapitola pak shrnuje dosažené výsledky a zamýšlí se nad výhledy dalšího výzkumu.

## 2. PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU PROBLEMATIKY

### 2.1. Fáze kovového systému

Předkládaná dizertační práce se věnuje zejména stabilitě krystalických struktur kovových systémů a teoretickému popisu možných fázových transformací. Fáze termodynamické soustavy [19] jsou stejnorodé, fyzikálně a chemicky odlišitelné části této soustavy, tvořené jednou či více složkami. Jsou oddělené od ostatních oblastí mezifázovým rozhraním, tj. úzkou oblastí, která se významně liší svými vlastnostmi od jednotlivých fází a na níž se vlastnosti soustavy mění skokem. V našem případě rozumíme fází určitou krystalickou modifikaci látkové náplně systému.

Změnu krystalické struktury materiálu (alotropní přeměnu) lze modelovat pomocí kvantově mechanických výpočtů. Každému rozmístění atomů v termodynamické soustavě odpovídá konkrétní celková energie systému. Stav s nejnižší možnou energií představuje stav stabilní rovnováhy (obr. 2.1). Například monokrystal paladia za pokojové teploty se nachází ve stavu stabilní rovnováhy, pokud vykrytalizoval ve struktuře kubické plošně centrované (face-centered cubic, fcc), která je strukturou jeho základního stavu. Jiný stav soustavy, který může existovat, nazýváme metastabilním. Může jím být například krystalická modifikace paladia se strukturou hexagonální těsně uspořádanou (hexagonal close-packed, hcp), vypěstovaná na kubických substrátech wolframu a niobu [13–15, 17]. Obecně má soustava snahu přejít ze stavu metastabilního do stabilního, který se vyznačuje nižší energií. Na uskutečnění tohoto přechodu se však musí vynaložit určité množství energie (aktivační energie)  $\Delta E_A$ , potřebné k překonání energiové bariéry, která přechodu brání. Čím vyšší je energiová bariéra, tím stabilnější je metastabilní stav.



Obrázek 2.1: Metastabilní a stabilní stav termodynamické soustavy. Pro přechod z metastabilního stavu do stabilního je třeba vynaložit aktivační energii  $\Delta E_A$  nutnou pro překonání energiové bariéry mezi oběma stavy.

Na základě kinetiky fázových transformací dělíme fázové přeměny na

1. difúzní přeměny, v nichž hraje roli difúze atomů a
2. bezdifúzní (martenzitické) přeměny.

## 2.2. Krystalizace a změna krystalické struktury

Způsob, jakým látka krystalizuje, je sám o sobě zajímavý. Čisté kovy většinou krystalizují z taveniny nukleačním procesem. V ochlazující se tavenině vznikají shluky atomů s určitým krystalickým uspořádáním. Růst zárodků je pak doprovázen poklesem volné entalpie (Gibbsovy energie) soustavy

$$G = U + pV - TS, \quad (2.1)$$

kde  $U$  je vnitřní energie,  $p$  tlak,  $V$  objem,  $T$  termodynamická teplota a  $S$  je entropie soustavy. Ze zárodků obvykle vyrůstají dendritické nebo celulární krystaly.

Strukturní transformace, tedy změna krystalické struktury materiálu, patří mezi fázové přeměny v tuhém stavu. Ty probíhají buď jako homogenní (chybí stádium nukleace a nevznikají fázová rozhraní) nebo častěji jako heterogenní (formou nukleace a růstu za vzniku nových fázových rozhraní).

Transformace struktury je doprovázena poklesem volné entalpie systému. Stabilní stav má minimální hodnotu volné entalpie  $G$  (2.1). Rovnováha dvou fází je vyjádřena rovností jejich volných entalpií. Rozdíl volných entalpií starého a nového stavu soustavy je tím větší, čím více jsou výchozí podmínky (teplota, tlak, koncentrace) vzdáleny od rovnovážných. Termodynamické funkce, které rozhodují o stavu soustavy (volná entalpie  $G$ , volná energie  $F$ ) závisí jednak na *chemických* parametrech soustavy (chemické složení, typ fáze), jednak na *strukturních a dalších* charakteristikách (distribuce a velikost hranic zrn, hustota dislokací atd.). Změnu volné entalpie doprovázející transformaci lze vyjádřit ve tvaru

$$\Delta G = \Delta G' + E_S + E_D, \quad (2.2)$$

kde  $\Delta G'$  je změna "chemické" volné entalpie jednoho molu a  $E_S$  a  $E_D$  zastupují "mechanickou" volnou entalpii, tj. povrchovou a deformační energii, vztahenou na 1 mol. Transformace struktury může probíhat jen ve směru, pro který je  $\Delta G < 0$ . Faktory  $E_S$  a  $E_D$ , tj. energie povrchu a deformace nové fáze, jsou vždy kladné a zmenšují tedy účinek chemických faktorů.

Jako bezdifúzní změnu fáze v kovovém systému jmenujme třeba známou martenzitickou transformaci. Ochlazujeme-li vzorek železa z oblasti teplot stabilního austenitu dostatečně rychle (tak, aby jeho austenitická struktura prošla oblastí teplot perlitické a bainitické reakce beze změny), transformuje tento vzorek při nízkých teplotách martenziticky do struktury tetragonální prostorově centrované (body-centered tetragonal, bct). Teploty martenzitické reakce jsou tak nízké, že při nich v ocelích není prakticky možná substituční difúze, ani difúze intersticiální. Proto je chemické složení vznikajícího martenzitu totožné se složením původního austenitu a přesuny atomů při transformaci jsou možné jen na vzdálenosti kratší než je meziatomová vzdálenost v mřížce (jde o relativní přesuny atomů vzhledem k jejich nejbližším sousedům). Proto mluvíme o *bezdifúzní přeměně*.

Jsou možné i jiné způsoby změny struktury materiálu než jen změnou jeho teploty, například změnou tlaku. Příkladem může být martenzitická změna struktury kobaltu z hcp modifikace na fcc, která probíhá při tlaku mezi 105 až 150 GPa [20]. I železo změní svoji strukturu z prostorově centrované kubické (bcc) na hcp při tlaku okolo 13 GPa [21, 22].

Nejen kovy, ale i některé keramické materiály se mohou vyskytovat ve více krystalických modifikacích, které jsou stabilní v určitých teplotních intervalech [23]. Například u  $\text{ZrO}_2$  je to vysokoteplotní kubická fáze ( $2370 \div 2680^\circ\text{C}$ ), tetragonální ( $950 \div 2370^\circ\text{C}$ ) a monoklinická ( $< 950^\circ\text{C}$ ). Přejít mezi tetragonální a monoklinickou fází probíhá martenziticky při ochlazení původní tetragonální modifikace na teplotu  $950^\circ\text{C}$ . Tato transformace může být též indukována napětím na čele trhliny v  $\text{ZrO}_2$ .

Jiným možným způsobem dosažení změny struktury materiálu je vyžhání vzorku, který vykrystalizoval v jiné než základní krystalové struktuře. Příkladem je třeba hcp krystalická modifikace paladia. Ačkoliv Pd přirozeně krystalizuje ve struktuře fcc, podařilo se vypěstovat Pd filmy se strukturou hcp na kubických substrátech W(001) nebo Nb(001) [13–16]. Žháním Pd filmů na substrátu W(001) při 400 K dojde ke změně jejich struktury na dvojistou hexagonální těsně uspořádanou, která se dá popsat jako periodická vrstevná chyba v původní hcp struktuře [17]. U hcp filmů Pd na substrátu W(001), které jsou silnější než 100 monovrstev, dochází ke změně jejich struktury na dhcp dokonce již za pokojové teploty. Pd filmy na substrátu Nb(001), tenké několik monovrstev, se takto transformují při žhání na 600 K [16].

Důsledkem transformace kovového systému je změna fázového složení doprovázená změnami jeho vlastností (např. tepelné roztažnosti nebo elektrické vodivosti). Některé systémy změny spolu se svou krystalickou strukturou i magnetické vlastnosti. Například tuhý roztok fcc modifikace železa a uhlíku (austenit) je paramagnetický, kdežto tuhý roztok bcc modifikace železa a uhlíku (ferit) je feromagnetický.

### 2.3. Modelování transformace struktury

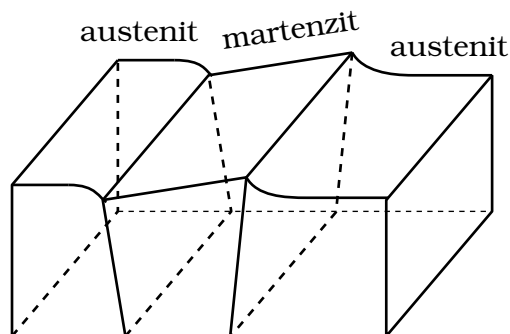
Z hlediska teoretického modelování fázových přeměn je limitujícím faktorem počet atomů, pomocí kterých se dá přeměna popsat. Pokud strukturní transformace probíhá martenziticky [24] (tj. bezdifúzně), pak se při přeměně krystalové mřížky atomy posouvají vzhledem ke svým sousedům o úseky kratší, než jsou meziatomové vzdálenosti. Dochází přitom k homogenní deformaci mřížky. Ta je popsána periodicky se opakující elementární buňkou. Změna tvaru elementární buňky a/nebo posuv jejích atomů tak vystihuje homogenní deformaci celé mřížky. Je tedy nejjednodušší modelovat základní rysy martenzitické (bezdifúzní) transformace krystalické mřížky v jediném monokrystalu.

Takový model už nestačí pro polykrystaly, u kterých hrají úlohu hranice zrn nebo jiných fází. I bezdifúzní fázové přeměny jsou totiž podmíněny existencí zárodků a jejich růstem. Růst nové fáze je u martenzitických transformací velmi rychlý. Konkrétním příkladem takové fázové přeměny je martenzitická reakce v ocelích. Rychlost růstu nových částic při ní převyšuje  $10^3$  m/s, tj. leží na úrovni rychlosti zvuku v kovech. Jakmile proto některá částice martenzitu začne růst, vyrostе do své konečné velikosti prakticky okamžitě. Růst částice přestává tehdy, když její čelo narazí na překážku. Takovou překážkou mohou být hranice zrn nebo jiných fází.

Při martenzitické transformaci polykrystalu dochází také zároveň k jeho deformaci. Protože je martenzitická transformace bezdifúzní, musí být v průběhu přeměny zachována (alespoň zčásti) souvislost mezi mřížkou rostoucího martenzitu a okolního austenitu – hranice mezi těmito fázemi musí být alespoň částečně koherentní. To znamená, že v ideálním případě musí existovat rovina, ve které se vzájemné polohy atomů při transformaci austenit  $\rightarrow$  martenzit nemění (obr. 2.2). Ve skutečných podmínkách není obvykle koherence mřížky austenitu a martenzitu v rovině styku dokonalá a pouhá homogenní deformace mřížky (popsatelná v rámci jediné elementární buňky) k popisu transformace struktury nestačí. Tato transformace je totiž doprovázena ještě nekoherentní deformací, která vyrovnává rozdíly mezi změnou mřížky a skutečnou změnou tvaru transformačního objemu. Můžeme si to představit tak, že okolí části vzorku kladou odpor změně tvaru transformujícího objemu, vyvolávají v něm napětí a ta posléze vedou k plastické deformaci. Nejčastěji se tato plastická deformace uskutečňuje skluzem nebo tvorbou dvojčat, v některých případech též tvorbou vrstevných chyb.

Pro popis nekoherentní deformace by bylo potřeba uvažovat velké množství atomů (tisíce). Často se model spokojí jen s popisem strukturní transformace uvnitř jediného

### 2.3. MODELOVÁNÍ TRANSFORMACE STRUKTURY



Obrázek 2.2: Schéma martenzitické transformace [19].

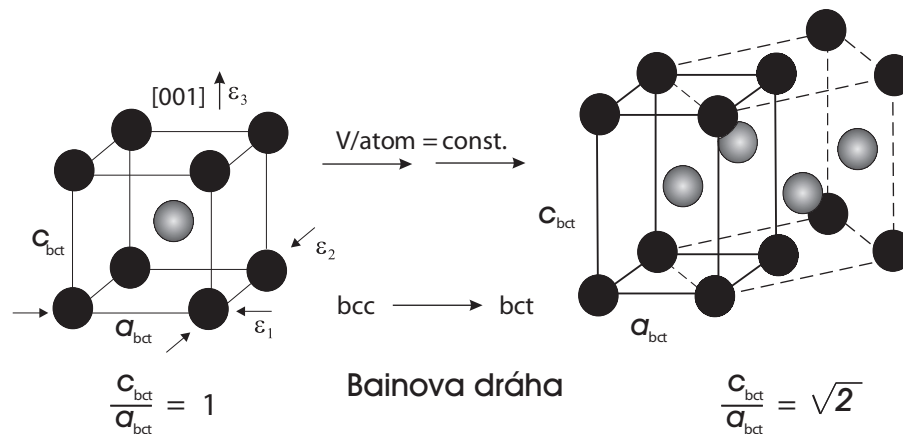
monokrystalu. Další vlivy na transformaci, jako je vliv hranic zrn, vliv hranic jiných fází, vliv hranic strukturních domén v tenkých vrstvách nebo vliv nekoherentní deformace je obvykle diskutován jen kvalitativně nebo v rámci jiného modelu.

Vliv hranic zrn na stabilitu jednotlivých krystalografických modifikací je však veliký. V poslední době byly vyvinuty (poměrně složité) modely, které byly schopny popsat vliv chemického složení a velikost zrna austenitu na startovní teplotu martenzitické transformace  $M_S$  v ocelích. Platnost těchto modelů byla ověřována pro austenitická zrna o rozměrech kolem 5  $\mu\text{m}$  [25]. Bylo opravdu zjištěno, že pro tak malá zrna se s jejich dále snižující velikostí snižuje i teplota  $M_S$ .

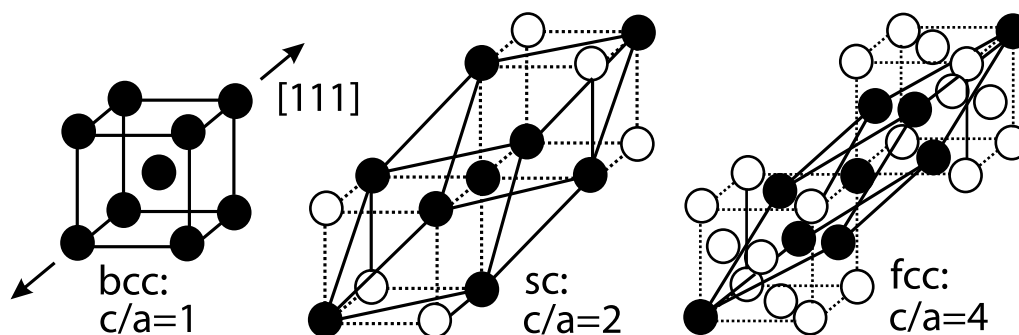
Ve velmi jemnozrnných materiálech může vliv hranic zrn dokonce potlačit transformaci. Stává se to tehdy, když se velikost zrna snižuje pod určitou kritickou hranici. Pak může být vysokoteplotní fáze stabilní i za nízkých teplot. Tak se vyskytuje v fcc struktuře kobalt připravený mletím a transformací kobaltových nanokrystalů menších než 20 nm [26, 27]. Podobně může být připravena krystalická modifikace fcc železa, stabilní za pokojové teploty, pokud budou nanokrystaly Fe menší než 10 nm [28, 29]. V konvenčních hrubozrnných kobaltových polykrystalech však dochází k transformaci do hcp struktury už při 420 °C. V železných hrubozrnných polykrystalech mění jejich zrna svou krystalickou strukturu na bcc už při 911 °C. Podobně zabráňují hranice velmi malých zrn martenzitické transformaci ve slitině NiTi [30–32].

#### 2.3.1. Model monokrystalu a simulace fázových transformací

V odborné literatuře lze najít teoretické články, které popisují bezdifúzní fázové transformace v monokrystalech různých kovů (např. [33–35]). Tyto modely transformace struktury uvažují jen posuny atomů v rámci jedné elementární buňky. Výpočty celkové energie soustavy určují energiový profil (obr. 2.1) takové transformace. Z tvaru energiového profilu se dá posoudit chování metastabilních struktur. Strukturní změnu lze často simulovat pomocí jednoosé nebo víceosé deformace monokrystalu. V počítači můžeme simulovat deformace, které svým rozsahem dalece překračují mez elasticity materiálu. Podél takové deformační dráhy lze nalézt struktury s vyšší symetrií, které odpovídají minimům nebo maximům celkové deformační energie (tzv. "symmetry dictated minima/maxima" [36]). Pěkným příkladem je Bainova dráha [37–43], která odpovídá jednoosé deformaci monokrystalu, a je většinou studována při konstantním objemu (obr. 2.3). Při ní se původní prostorově centrovaná kubická (body-centered cubic, bcc) struktura změní na plošně centrovanou kubickou (face-centered cubic, fcc). Dalším příkladem je trigonální dráha [45–49] znázorněná na obr. 2.4. V jejím průběhu se mění výchozí prostorově centrovaná kubická (bcc) struktura na prostou kubickou (simple cubic, sc) a dále na plošně centrovanou kubickou (fcc).



Obrázek 2.3: Schematické znázornění Bainovy transformační dráhy [44]. Dráha spojuje tetragonální deformaci prostorově a plošně centrovanou kubickou strukturu (při zachování objemu, ale i bez této podmínky). Obrázek také zavádí parametr  $c/a$  přirozeně popisující tuto dráhu. Jedná se o poměr mřížkových parametrů tetragonální prostorově centrované (body-centered tetragonal, bct) mřížky ve směru [001] ( $c_{bct}$ ) a kolmo na tento směr ( $a_{bct}$ ). Atom v prostorově centrované poloze je odlišen, aby vynikla jeho poloha ve struktuře fcc.



Obrázek 2.4: Schematické znázornění trigonální deformační dráhy [44]. Tato dráha spojuje (při zachování objemu, ale i bez této podmínky) všechny tři základní kubické struktury: bcc, sc i fcc. Plně kroužky znázorňují atomy z původní bcc buňky, prázdné pak atomy sousedních buněk. Obrázek také zavádí parametr  $c/a$  přirozeně popisující trigonální deformační dráhu podobně jako u deformace tetragonální. V tomto případě se jedná o poměr délky krystalu ve směru prostorové úhlopříčky kubické mřížky a kolmo na něj.

Studium změny struktury monokrystalů během Bainovy nebo trigonální dráhy má významnou technologickou aplikaci. Pokud při změně tvaru mřížky dovolíme relaxovat i atomový objem, můžeme předpovědět změnu krystalické struktury u tenkých vrstev (filmů) a povlaků pěstovaných na substrátu. Meziatomové vzdálenosti substrátu a filmu se většinou liší (jde o tzv. epitaxní misfit). Velmi tenké filmy proto přizpůsobí své meziatomové vzdálenosti meziatomovým vzdálenostem na povrchu substrátu, a tím zdeformují svoji krystalickou mřížku (většinou z kubické na tetragonální). To je tzv. pseudomorfní růst.

Jako příklad nedávné aplikace výpočtu profilů celkových energií podél Bainovy a trigonální deformační dráhy lze uvést studium epitaxně rostoucího kobaltu a niklu na površích (001) a (111) substrátů mědi, paladia, platiny, zlata, stříbra, GaAs a dalších [50, 51]. Teoreticky stanovené mřížkové parametry epitaxně rostoucích filmů na jednotlivých substrátech se velmi dobře shodovaly s experimentálně naměřenými hodnotami. Podobná studie byla provedena již dříve také pro železo [43]. Zde byl také

## 2.4. SOUČASNÝ STAV VÝZKUMU DISILICIDŮ A TENKÝCH VRSTEV PALADIA

lokalizován výskyt jednotlivých magnetických fází železa (feromagnetické, paramagnetické a dvou antiferomagnetických) jako funkce tetragonálního poměru  $c/a$  krystalové mřížky a atomového objemu. Ačkoliv byly výpočty prováděny pro nekonečný monokrystal, který popisuje spíše větší objem materiálu než tenkou vrstvu, výsledky se překvapivě dobře shodovaly s experimentálními daty pro tenké vrstvy.

Materiál může změnit svoji strukturu také díky vzájemnému skluzu (posunu) atomových rovin. K posunu atomových rovin po sobě (shuffling) se také často přidává jednoosá nebo víceosá deformace krystalu. Jako příklad lze uvést změny struktury železa z prostorově centrované kubické (bcc, ferit) do hexagonální těsně uspořádané (hcp) modifikace. Tato změna struktury železa nastává při tlaku kolem 13 GPa [21, 22]. Teoreticky byla nedávno opět studována v [52] a [53].

### 2.3.2. Složitější modely

Uvažovat jako model velký objem krystalu selhává již při studiu pásové struktury nebo elektronové hustoty stavů velmi tenkých filmů (například monovrstev) na substrátu. Abychom obdrželi pásovou strukturu shodnou s experimentálně naměřenou, je nutná geometrická relaxace mezirovinových vzdáleností mezi filmem a substrátem, ba dokonce relaxace vzdáleností mezi několika prvními vrstvami substrátu. Proto se v takových případech používá vrstevný model (slab model). Základní buňka takového modelu většinou obsahuje několik monovrstev substrátu, jednu nebo více monovrstev filmu (podle tloušťky filmu) a nakonec několik monovrstev vakua. Například při studiu jedné monovrstvy síry na niobovém substrátu Nb(001) [54] byl uvažován model s 10 monovrstvami niobu a 8 "monovrstvami" vakua, přičemž ta nejnižší "monovrstva" vakua byla pak nahrazena monovrstvou síry. Podobně byla zkoumána i monovrstva zlata na substrátu Nb(001) [55].

Obrovské množství atomů, a tím i velice mnoho výpočetního času, by si vyžádal například popis heterogenní rekrytalizace (s nukleací zárodků) a obecně všechny fázové přeměny, při kterých difúze způsobí přenos atomů na velké i menší vzdálenosti. Takovými jsou i rozpady přesycených tuhých roztoků – precipitace, a také eutektoidní a bainitické transformace.

Tyto procesy se popisují na atomární úrovni pomocí semiempirických meziatomových potenciálů, k jejichž konstrukci se často využívají výsledky získané pomocí prvoprincipiálních (ab initio) výpočtů. Jeden z příkladů lze nalézt v [56, 57], přehled posledního vývoje je pak uveden v [11].

## 2.4. Současný stav výzkumu disilicidů a tenkých vrstev paladia

Následující dva oddíly v kostce shrnují většinu doposud publikovaných prací o

- fázových transformacích v disilicidech tranzitivních kovů  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$  a  $\text{TiSi}_2$
- změně krystalické struktury tenkých vrstev Pd připravených na kubických substrátech W(001) a Nb(001).

Tato dvě témata jsou pak podrobně rozpracována v předkládané práci.

### 2.4.1. Fázové transformace v disilicidech tranzitivních kovů

Disilicidy tranzitivních kovů jsou považovány za slibný základ pro novou generaci vysokoteplotních materiálů. Slitiny na bázi  $\text{MoSi}_2$  se využívají například do součástí



v pecích [58]. Rozšíření použití disilicidů může významně zlepšit tepelnou účinnost motorů, turbín a systémů pro konverzi energie. Při vysokých teplotách v sobě totiž kombinují dobrou tvárnost, houževnatost a tepelnou vodivost spolu s vysokou pevností a odolností proti korozi, tedy výhodné vlastnosti kovů i keramiky. Na druhé straně je jejich velkou nevýhodou nízká tvárnost a houževnatost za pokojových teplot. To je způsobeno v podstatě dvěma hlavními důvody:

1. jejich relativně složitou krystalickou strukturou s nízkou symetrií a
2. podstatným kovalentním podílem vazby mezi atomy.

Oba tyto rysy kritickým způsobem ovlivňují strukturu dislokací, vrstevných chyb a dvojčat i deformační mechanismy.

Řada prací byla proto věnována úsilí získat co nejvíce informací o deformačních mechanismech disilicidů tranzitivních kovů a jejich slitin (např. [59]). Jejich struktura byla studována pomocí rentgenové difrakce na monokrystalech [60].

Chování všech typů disilicidů tranzitivních kovů při plastické deformaci bylo popsáno v [61]. U  $\text{MoSi}_2$  se strukturou  $\text{C11}_b$  (Pearsonův symbol tI6) byly určeny jeho skluzové systémy  $\{110\}\langle 111\rangle$ ,  $\{011\}\langle 100\rangle$ ,  $\{023\}\langle 100\rangle$ ,  $\{010\}\langle 100\rangle$  a  $\{013\}\langle 331\rangle$  [62–66]. Podobně byly studovány také disilicidy s hexagonální strukturou  $\text{C40}$  (Pearsonův symbol hP9):  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{NbSi}_2$  a  $\text{TaSi}_2$  [67].

Experimentální studium plastické deformace krystalů struktury  $\text{C11}_b$  o složení  $(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{Si}_2$  odhalilo, že hustota vrstevných chyb (001) se zvyšuje společně se vzrůstající koncentrací W, zejména když tato koncentrace převýšila hodnotu  $x = 0,75$ . Experimentálně byla studována i struktura jiných sloučenin tranzitivních kovů s křemíkem, se složením odlišným od  $\text{TMSi}_2$ , kde TM je tranzitivní kov. Transmisní elektronová mikroskopie (Transmission Electron Microscopy, TEM) tak objasnila například dislokační strukturu ve slitině  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  [68]. Experimentálně je známo i deformační chování slitin  $\text{MoSi}_2$  s přidaným  $\text{ZrO}_2$  nebo  $\text{SiC}$  [69].

Výpočty elastických vlastností disilicidů pomocí přístupu pole valenčních sil (valence force field approach) odhalily, že směrovost vazeb mezi atomy v disilicidech se strukturou  $\text{C11}_b$  je silnější než u disilicidů se strukturou  $\text{C40}$  a  $\text{C54}$  (Pearsonův symbol oF24) [70]. Elastické konstanty disilicidů se strukturou  $\text{C40}$  ( $\text{NbSi}_2$  a  $\text{TaSi}_2$ ) [71] jsou menší než u disilicidů se strukturou  $\text{C11}_b$  ( $\text{MoSi}_2$  a  $\text{WSi}_2$ ) [72]. Experimentálně to potvrdila rezonanční ultrazvuková spektroskopie (Resonant Ultrasound Spectroscopy, RUS), a to za pokojové teploty i za nízkých teplot.

K modelování deformačního chování disilicidů tranzitivních kovů se používají atomistické modely. Tak byly studovány deformační mechanismy u molybdenu a  $\text{MoSi}_2$  za pomoci meziatomových potenciálů typu Bond Order (Bond Order Potentials, BOP) [2–4, 73–75].

Elektronová struktura slitin  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}$  a  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  byla určena experimentálně pomocí metody rentgenovské fotoelektronové spektroskopie z valenčního pásu (Valence-Band X-Ray Photoelectron Spectroscopy, VBXPS) i teoreticky pomocí metody těsné vazby (Tight Binding Linear Muffin Tin Orbital, TB-LMTO) [76]. Tato práce se přímo dotkla možné transformace krystalické struktury disilicidu molybdenu tím, že zkoumala postupnou změnu struktury slitiny  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  se zvyšujícím se podílem hliníku. Čistý  $\text{MoSi}_2$  krystalizuje ve struktuře  $\text{C11}_b$ . Za koncentrace hliníku  $x = 0,1$  až  $0,5$  krystalizuje slitina  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  ve struktuře  $\text{C40}$  a za koncentrace  $x = 0,6$  pak ve struktuře  $\text{C54}$ .

Bylo také zjištěno, že s přibývajícím koncentrací hliníku se ve slitině  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  změkčují vazby mezi molybdenem a křemíkem. Přesnější údaje o chování vazeb v monokrystalu  $\text{MoSi}_2$  při jeho namáhání přinesla simulace tahového testu  $\text{MoSi}_2$  [77, 78]. Při simulaci byly identifikovány "tvrdé" vazby Mo – Si, které se během testu

## 2.4. SOUČASNÝ STAV VÝZKUMU DISILICIDŮ A TENKÝCH VRSTEV PALADIA

měnily jen velmi málo, a také "měkké" vazby Mo – Si. ve směru [001], které se prodlužovaly nejvíce. Vazby Si – Si mezi křemíkovými atomy se měnily v průběhu tahového namáhání méně, než "měkké" vazby Mo – Si.

Proces krystalizace  $\text{MoSi}_2$  a jeho fázové změny byly studovány při přípravě povrchu křemíku na izolátoru (Silicon On Insulator, SOI) s vloženou vrstvou  $\text{MoSi}_2$  [79]. 10 nm silná vrstva Mo a 10 nm silná vrstva Si byly postupně deponovány na křemíkový substrát. Poté byla mezi křemíkovým substrátem a vrstvou Mo připravena vrstva  $\text{SiO}_2$  metodou Plasma Assisted Room Temperature Bonding Technology. Molybdenová a křemíková vrstva byly postupně žíhány na teploty 500 °C, 550 °C, ... 950 °C až 1 000 °C. Pozorování pomocí rentgenové difrakce (X-Ray Diffraction, XRD), transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a mikroskopie atomových sil (Atomic Force Microscopy, AFM) ukázalo, že ve vzorku vyžíhaném na 500 °C se vyskytuje směs Mo a  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . Vzorek vyžíhaný na 750 °C pak obsahoval směs  $\text{Mo}_3\text{Si}$  a  $\text{MoSi}_2$ . Ve vzorku vyžíhaném na 900 °C se již vyskytoval jen  $\text{MoSi}_2$ . K fázové transformaci mezi  $\text{Mo}_3\text{Si}$  a  $\text{MoSi}_2$  dochází mezi 700 °C až 800 °C.

V této fázové přeměně hrála velkou roli difúze atomů křemíku a molybdenu, Model takové přeměny by musel obsahovat velmi velké množství atomů. V dalším se proto omezíme na zkoumání stability disilicidů s tím, že jejich stechiometrický poměr  $\text{TMSi}_2$  (TM je tranzitivní kov) zůstane zachován.

Samotná stabilita základních struktur disilicidů  $\text{TMSi}_2$  byla teoreticky zkoumána porovnáním celkových energií s energiemi alternativních struktur [5, 80]. Například pro  $\text{MoSi}_2$  je základní strukturou  $\text{C11}_b$ . Jeho alternativními strukturami jsou  $\text{C40}$  a  $\text{C54}$ . Výpočty metodou FLAPW potvrdily základní strukturu  $\text{MoSi}_2$  a  $\text{WSi}_2$   $\text{C11}_b$ . Základní strukturou  $\text{TiSi}_2$  je pak  $\text{C54}$ . V případě  $\text{CrSi}_2$  se však výpočty metodou FLAPW neshodují s experimentem. Pozorovaná základní struktura  $\text{CrSi}_2$  je totiž  $\text{C40}$ , avšak výpočty metodou FLAPW udaly základní strukturu  $\text{CrSi}_2$   $\text{C11}_b$ . Pro přehlednost uvádí tabulka 2.1 rozdíly celkové energie mezi strukturami  $\text{C11}_b$  a  $\text{C40}$  v jednotkách eV/f.u. (f.u., formula unit, znamená jeden atom tranzitivního kovu a dva atomy křemíku).

Tabulka 2.1: Rozdíly celkové energie mezi strukturami  $\text{C11}_b$  a  $\text{C40}$  v eV/f.u. pro  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$  a  $\text{WSi}_2$  [80].

	$\text{CrSi}_2$	$\text{MoSi}_2$	$\text{WSi}_2$
$E(\text{C40}) - E(\text{C11}_b)$	0,05	0,11	0,22

Podobně rozporuplný údaj ohledně základní struktury  $\text{CrSi}_2$  obsahuje i výpočet celkové energie disilicidů v různých strukturách [81] pomocí metody Augmented Spherical Wave method (ASW) [82]. Práce [5] upřesňuje, že disilicid chromu  $\text{CrSi}_2$  má mít ve své základní struktuře  $\text{C40}$  údajně asi o 0,014 eV/atom vyšší energii, než kdyby krystalizoval ve struktuře  $\text{C11}_b$ . Dodává ještě, že struktura  $\text{C40}$   $\text{CrSi}_2$  může být za nenulové teploty stabilizována entropií mřížky.

Podobně výpočet metodou ASW poskytuje celkovou energii disilicidu titanu  $\text{TiSi}_2$  v jeho základní struktuře  $\text{C54}$  asi o 0,1 eV/atom vyšší než kdyby vykrytalizoval ve struktuře  $\text{C49}$  (Pearsonův symbol oC12) [81]. Přitom se  $\text{TiSi}_2$  vyskytuje v základní struktuře  $\text{C54}$ . Struktura  $\text{C49}$  je základní strukturou např. u  $\text{ZrSi}_2$ . Podobně selhává v určení základní struktury  $\text{TiSi}_2$  i výpočet celkové energie provedený pomocí pseudo-potenciálu [83].

### 2.4.2. Tenké vrstvy paladia na kubických substrátech W a Nb

Paladiové tenké vrstvy připravené na kovových substrátech jsou často využívány jako katalyzátory chemických reakcí. Například Pd film připravený na povrchu substrátu Ni(111) je katalyzátorem hydrogenace 1,3 butadienu [84]. Vliv elektronové struktury substrátu často způsobuje, že se chemické vlastnosti atomů Pd ve vrstvě liší od vlastností atomů Pd v objemu. Příkladem je třeba snížení teploty desorpce CO z Pd filmů připravených na substrátech Ta(110), Re(0001) a Ru(0001), a to o 230 K, 110 a 125 K oproti teplotě 470 K desorpce CO z povrchu Pd(100) čistého paladia [85].

Na povrchu (0001) substrátu s hcp strukturou (např. SiC(0001)) a na povrchu (111) substrátu s fcc strukturou (např. Ni(111)) jsou Pd monovrstvy tvořeny těsně uspořádanými atomovými rovinami Pd(111), které jsou orientovány rovnoběžně s povrchem substrátu. Jejich vrstvení je většinou typu ABC, typické pro základní strukturu paladia fcc. Fcc struktura Pd filmu se může lokálně změnit, pokud film obsahuje strukturní defekty. Tak je tomu i u Pd vrstvy připravené na povrchu 6H-SiC(0001), jejíž výchozí fcc struktura se mění na dvojčatových rozhraních přítomných ve vrstvě [86].

Jiná situace nastává u Pd vrstev rostoucích na substrátech W(001) a Nb(001) se strukturou bcc. Pd vrstvy jsou opět tvořeny rovinami (111), které jsou však nyní orientovány kolmo k povrchu bcc substrátu [13]. Jejich vrstvení typu AB odpovídá hcp struktuře a je vynuceno epitaxním misfitem mezi povrchem substrátu a Pd vrstvou.

Kromě chemických vlastností Pd atomů ve vrstvě se oproti atomům v objemu Pd mění i magnetické vlastnosti. V současné době probíhají experimentální i teoretické výzkumy magnetických vlastností krystalických modifikací tranzitivních kovů skupiny 4d. Pokud se Pd vyskytuje jako monokrystal ve struktuře základního stavu (fcc), je paramagnetické. Vysoká hodnota jeho paramagnetické susceptibility [87, 88] je vysvětlována existencí výrazného maxima v elektronové hustotě stavů situovaného blízko pod Fermiho mezí [89, 90].

Vyskytuje se však i feromagnetické paladium, a to ve formě malých částic o průměru okolo 2,4 nm [91]. Feromagnetismus těchto částic je vyvolán změnou jejich krystalové symetrie [92]. Teoretické výpočty předpovídají výskyt feromagnetického Pd i ve formě nanodrátů s hexagonálním uspořádáním atomů [93]. Zkoumání tenkých vrstev Pd na kubických substrátech Nb(001) [14] a W(001) [15], jakož i na hcp substrátu Ru(0001) [18], ukazuje na reálnou možnost feromagnetického uspořádání elektronů v hcp struktuře paladia.

## 2.5. Shrnutí kapitoly

Tato kapitola shrnuje současný stav řešeného problému. Úvodní citace [19] obecně popisuje fáze kovového systému, jejich krystalizaci a transformaci struktury. Jsou probrány i geometrické vlivy, jako například hranice zrn. Kapitola si dále všímá používaných postupů v teoretickém modelování materiálů.

Druhá část kapitoly je věnována výzkumu, na který překládaná práce bezprostředně navazuje. Shrnuje dosud známá fakta o disilicidech tranzitivních kovů a cituje některé práce, které se zabývaly jejich fázovou transformací. Také vysvětluje motivaci pro studium tenkých vrstev paladia, připravených na kubických substrátech W(001) a Nb(001). Jde jednak o stabilitu hexagonální těsně uspořádané krystalové struktury Pd vrstvy, která se v takových vrstvách vyskytuje. Z experimentálního hlediska je také zajímavé studovat možné feromagnetické uspořádání elektronů v takové vrstvě. Feromagnetismus již byl experimentálně potvrzen u Pd nanočástic.

### 3. TEORIE: MNOHOČÁSTICOVÝ PROBLÉM PEVNÉ LÁTKY

Pevnou látku lze považovat za soubor těžkých kladně nabitých jader a lehkých záporně nabitých elektronů. Máme-li  $N$  jader, jedná se o soubor  $N + ZN$  částic, které mezi sebou elektromagneticky interagují (jedná-li se o čistý prvek,  $Z$  je jeho atomové číslo). Určit jejich chování je mnohočásticový problém. Protože elektrony jsou velice lehké částice, musí být jejich chování popsáno v rámci kvantové mechaniky.

Hamiltonián takového systému můžeme napsat ve tvaru

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Hmotnost jader v polohách  $\vec{R}_i$  je označena jako  $M_i$ , elektrony mají hmotnost  $m_e$  a polohy  $\vec{r}_i$ . První člen hamiltoniánu je operátor celkové kinetické energie jader, druhý člen popisuje celkovou kinetickou energii elektronů. Poslední tři členy hamiltoniánu zahrnují postupně coulombickou interakci mezi elektrony, coulombickou interakci mezi elektrony a jádry a nakonec Coulombickou interakci mezi jádry navzájem.

Je-li  $\Psi$  vlnová funkce popisující celý soubor iontů a elektronů, je (stacionární) energie souboru určena jako vlastní hodnota Hamiltoniánu:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi. \quad (3.2)$$

Není možné vyřešit tento problém přesně. Abychom našli přijatelné aproximativní vlastní stavy všech částic, musíme učinit tři aproximace na třech různých stupních.

#### 3.1. 1. stupeň: Bornova-Oppenheimerova aproximace

Jádra atomů jsou o hodně těžší a tedy také o hodně pomalejší v pohybu než elektrony. Můžeme je proto "zmrazit" na pevně stanovených pozicích a předpokládat, že elektrony s nimi budou v každém okamžiku v rovnováze. Úloha jader se pak redukuje jen na pevné zdroje pozitivního náboje; stávají se "danými" pro je obklopující elektronový oblak. Po zahrnutí této aproximace nám zůstává soubor  $NZ$  interagujících elektronů, které se pohybují v daném potenciálu jader.

Jaký je důsledek Bornovy-Oppenheimerovy aproximace na hamiltonián (3.1)? Jádra už se nijak nepohybují, jejich kinetická energie je nulová a první člen vymizí. Poslední člen určuje coulombickou energii jader, ale nevstupuje přímo do elektronového problému a pro pevné polohy jader ho lze považovat za konstantu. Zůstává kinetická energie elektronového plynu, potenciální energie elektron-eletronových interakcí a potenciální energie elektronů v (nyní pevně stanoveném) potenciálu jader. Formálně se hamiltonián v Bornově-Oppenheimerově aproximaci запиše jako

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}, \quad (3.3)$$

kde první dva členy v rovnici (3.3) jsou obecné a nezávislé na konkrétním druhu mnoholektronového systému (např.  $\text{Br}_2$  nebo molekula  $\text{H}_2\text{O}$ , Cu nebo Fe, bcc-Fe nebo fcc-Fe, atd.). Tato část je univerzální. Informace o konkrétním systému (jaká jádra a v jakých polohách) je zcela dána členem  $\hat{V}_{ext}$ .

## 3.2. 2. stupeň: Teorie funkcionálu hustoty

Kvantový mnohočásticový problém, který získáme po zavedení Bornovy-Oppenheimerovy aproximace, je mnohem jednodušší než původní. Je ovšem stále příliš obtížný k řešení. Existuje několik metod redukcujících rovnici (3.3) do přibližné formy, která se dá vyřešit.

Z historického hlediska je velmi důležitá Hartree-Fockova metoda (HF), popsaná v mnoha učebnicích kvantové mechaniky a fyziky pevných látek. Funguje velmi dobře pro atomy a molekuly, a proto se často používá i v kvantové chemii. Pro krystalickou pevnou látku je však méně přesná. Zde vysvětlíme modernější a také účinnější metodu teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory, DFT).<sup>1</sup>

Ačkoliv její historie zasahuje do začátku třicátých let 20. století, DFT byla formálně vybudována v roce 1964 dvěma Hohenbergovými a Kohnovými teorémy [9].

### 3.2.1. Hohenbergovy a Kohnovy teorémy

Tradiční formulace Hohenbergových a Kohnových teorémů je následující:

První teorém: *Existuje **jedno-jednoznačná** korespondence mezi hustotou základního stavu  $\rho(\vec{r})$  mnohoelektronového systému (atomu, molekuly, pevné látky) a externím potenciálem  $V_{ext}$ . Přímý důsledek toho je, že hodnota jakékoliv pozorovatelné  $\hat{O}$  v základním stavu je jednoznačným funkcionálem hustoty elektronů základního stavu*

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho]. \quad (3.4)$$

Je-li pozorovatelná  $\hat{O}$  přímo hamiltoniánem  $\hat{H}$ , pak funkcionál celkové energie základního stavu  $H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$  má tvar

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (3.5)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.6)$$

kde Hohenbergův-Kohnův funkcionál hustoty  $F_{HK}[\rho]$  je **univerzální** pro jakýkoliv mnohoelektronový systém.  $E_{V_{ext}}[\rho]$  dosahuje své **minimální** hodnoty (odpovídající celkové energii základního stavu) pro takovou hustotu základního stavu, která odpovídá  $V_{ext}$ . Tak se dostáváme k druhému teorému.

Druhý teorém: *Funkcionál celkové energie  $N$ -elektronového systému  $E_{V_{ext}}[\rho]$  je minimalizován hustotou základního stavu za podmínek nezápornosti elektronové hustoty ( $\rho \geq 0$ ) a zachování celkového počtu elektronů ( $N[\rho] \equiv \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ ).*

Nebudeme zde tyto teorémy dokazovat, zamyslíme se jen nad několika málo důsledky třech klíčových pojmů, zde použitých: (*jedno-jednoznačná korespondence  $\rho \leftrightarrow V_{ext}$* ), *univerzalita* a *variační přístup* (minimální hodnota).

Předně, jedno-jednoznačná korespondence mezi hustotou základního stavu a externím potenciálem je velmi zajímavá. Řešení Schrödingerovy rovnice (3.2) s určitým externím potenciálem pak jednoznačně určuje mnohočásticovou vlnovou funkci elektronového systému v základním stavu. Z této vlnové funkce se získá odpovídající

<sup>1</sup>Podobně jako Hartree-Fockova metoda, teorie funkcionálu hustoty je obecná metoda řešení kvantového mnohočásticového problému. Může být použita nejen pro elektronový plyn jako zde, ale také na plyn protonů a neutronů k vytvoření modelu jádra, nebo může být aplikována i na soubor jader a elektronů (za hranicemi Bornovy-Oppenheimerovy aproximace) k popisu pevné látky s lehkými prvky.

### 3.2. 2. STUPEŇ: TEORIE FUNKCIONÁLU HUSTOTY

elektronová hustota. Intuitivně to sice vypadá tak, jako by elektronová hustota obsahovala méně informací než vlnová funkce. Pokud by to však byla pravda, nebylo by možné najít jednoznačný externí potenciál z dané hustoty základního stavu. První Hohenbergův a Kohnův teorém však tvrdí doslova, že to možné *je*. Tedy pro nalezení základního stavu systému obsahuje hustota právě tolik informací, jako jich obsahuje vlnová funkce. Všechny pozorovatelné veličiny mohou být získány jednoznačným způsobem ze samotné hustoty, tj. mohou být zapsány jako funkcionál hustoty.

Za druhé jde o univerzálnost funkcionálu  $F_{HK}[\rho]$ . Explicitní forma není známa. V každém případě je však  $F_{HK}$  univerzálním funkcionálem pro jakýkoliv mnohoelektronový systém, protože neobsahuje žádnou informaci o jádrech a jejich polohách. To znamená, že v principu existuje výraz pro  $F_{HK}[\rho]$ , který může být použitý pro jakýkoliv uvažovaný atom, molekulu nebo pevnou látku.

Za třetí, druhý teorém umožňuje použít Rayleighův-Ritzův variační princip pro nalezení hustoty základního stavu, která minimalizuje totální energii  $E_{V_{ext}}[\rho]$  pro určitý externí potenciál  $V_{ext}(\vec{r})$ . To může být provedeno pouze tehdy, je-li funkcionál  $F_{HK}[\rho]$  znám (alespoň v aproximaci). Ovšem nalezneme-li  $\rho$ , známe všechny potřebné informace o systému.

Je užitečné znovu zdůraznit význam funkcionálu energie  $E_{V_{ext}}[\rho]$ . Pokud je vyhodnocen pro hustotu  $\rho$  odpovídající konkrétnímu externímu potenciálu  $V_{ext}$  pro pevnou látku, udává energii základního stavu. Pokud je však vyhodnocen pro jakoukoliv jinou elektronovou hustotu, nemá výsledné číslo žádný fyzikální význam<sup>2</sup>.

#### 3.2.2. Kohnovy-Shamovy rovnice

Kohnovy a Shamovy rovnice [10], publikované v roce 1965, učinily z teorie funkcionálu hustoty praktický nástroj. Představují praktickou proceduru, kterou se získá hustota základního stavu. Přepíšme nejprve Hohenbergův-Kohnův funkcionál. *Korelační energie* odpovídá té části celkové energie, která je původně obsažena v přesném řešení, avšak již chybí v řešení Hartree-Fockově. Funkcionály celkové energie  $E_e[\rho]$  a  $E_{HF}[\rho]$  odpovídající exaktnímu hamiltoniánu a hamiltoniánu Hartreeho-Focka jsou<sup>3</sup>:

$$E_e = T + V \quad (3.7)$$

$$E_{HF} = T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_V \quad (3.8)$$

Zde jsou  $T$  a  $V$  exaktní funkcionály kinetické energie a potenciální energie elektron-elektronové interakce,  $T_0$  je funkcionál kinetické energie neinteragujícího elektronového plynu,  $V_H$  představuje Hartreeho příspěvek a  $V_x$  představuje příspěvek výměnné energie. Odečtením rovnic (3.8) a (3.7), zjistíme, že funkcionál pro korelační příspěvek má tvar:

$$V_c = T - T_0. \quad (3.9)$$

Příspěvek výměnné energie k celkové energii odpovídá té části, která je přítomna v Hartree-Fockově řešení, avšak již chybí v samotném Hartreeho řešení. Je zřejmé, že pokud je Hartreeho řešení dáno jako

$$E_H = T_0 + V_H, \quad (3.10)$$

<sup>2</sup>Toto je řečeno hodně hrubě, ovšem detaily jsou jemné: jakákoliv hustota  $\rho_i(\vec{r})$  jiná než hustota základního stavu, pro kterou nabývá funkcionál  $E_{V_{ext}}[\rho]$  extrémní hodnoty, je hustota excitovaného stavu, kterému odpovídá energie  $E_i = E_{V_{ext}}[\rho = \rho_i]$ .

Opačné tvrzení neplatí: funkcionál  $E_{V_{ext}}[\rho]$  nenabývá extrémních hodnot pro všechny hustoty excitovaných stavů. Je-li  $\rho_j(\vec{r})$  taková hustota, pak je  $E_j = E_{V_{ext}}[\rho = \rho_j]$  dolní hranice pro energii takového excitovaného stavu.

<sup>3</sup>Kvůli přehlednějšímu zápisu zde vynecháváme hranaté závorky.

### 3. TEORIE: MNOHOČÁSTICOVÝ PROBLÉM PEVNÉ LÁTKY

platí

$$V_x = V - V_H. \quad (3.11)$$

Známe-li toto, můžeme přepsat Hohenbergův-Kohnův funkcionál následujícím způsobem:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + V_c)}_{V_{xc}}. \end{aligned}$$

Zde představuje  $V_{xc}$  funkcionál výměnné a korelační energie. Formálně ho neznáme, neboť obsahuje pouze obtížně zjistitelné příspěvky výměnné a korelační energie. Pokud budeme na chvíli předpokládat, že bychom  $V_{xc}$  znali, mohli bychom zapsat explicitně funkcionál energie jako

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (3.12)$$

Nyní je možné použít druhý Hohenbergův-Kohnův teorém k tomu, abychom našli hustotu základního stavu. Hořejší výraz lze interpretovat jako funkcionál energie *neinteragujícího* elektronového plynu, který je určen dvěma externími potenciály: jeden je potenciál od jader a druhý od výměnných a korelačních efektů. Odpovídající hamiltonián – nazývaný Kohnův-Shamův hamiltonián [10] – je

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (3.13)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext}, \quad (3.14)$$

kde výměnný a korelační potenciál je dán derivací funkcionálu

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (3.15)$$

Hustotu základního stavu  $\rho(\vec{r})$   $N$ -elektronového systému lze pak vyjádřit jako

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}), \quad (3.16)$$

kde jednočásticové vlnové funkce  $\phi_i(\vec{r})$  jsou  $N$  řešeními Kohnovy-Shamovy rovnice

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.17)$$

s  $N$  nejnižšími energiemi.

Nyní jsme tedy získali velkou výhodu. K tomu, abychom našli hustotu základního stavu, nepotřebujeme už použít druhého Hohenbergova-Kohnova teorému, ale můžeme se plně spolehnout na řešení známých Kohnových-Shamových rovnic pro jednočásticové vlnové funkce, popisující neinteragující částice. Alternativní použití regulární Schrödingerovy rovnice by vedlo k mnohem složitějšímu systému vázaných diferenciálních rovnic, a to kvůli elektron – elektronové interakci.

### 3.2. 2. STUPEŇ: TEORIE FUNKCIONÁLU HUSTOTY

Nesmíme zapomenout, že jednočásticové vlnové funkce  $\phi_i$  nejsou vlnovými funkcemi elektronů. Ve skutečnosti popisují určité kvazičástice bez přímého fyzikálního významu. Pouze celková hustota těchto kvazičástic je spolehlivě rovna skutečné hustotě elektronů. Také energie jednotlivých kvazičástic  $\epsilon_i$  nejsou energie jednotlivých elektronů.

Jak Hartreeho operátor  $V_H$ , tak i operátor výměnné a korelační energie  $V_{xc}$  závisí na hustotě  $\rho(\vec{r})$ , která zase závisí na jednočásticových vlnových funkcích  $\phi_i$ , které hledáme. Znamená to, že se potýkáme se *selfkonzistentním problémem*: řešení ( $\phi_i$ ) určují původní rovnici (konkrétně  $V_H$  a  $V_{xc}$  v  $H_{KS}$ ). A tato rovnice nemůže být zapsána a řešena předtím, než je známo její řešení. Pro rozuzlení tohoto problému se proto používá iterativní procedura (obr. 3.1). Počáteční hustota  $\rho_0$  je jen odhadnutá a slouží k počáteční konstrukci hamiltoniánu  $H_{KS1}$ . Pak se vyřeší problém vlastních hodnot, jehož výsledkem je soubor jednočásticových vlnových funkcí  $\phi_1$ . Z těch se odvodí hustota  $\rho_1$ . S velkou pravděpodobností se bude počáteční odhad hustoty  $\rho_0$  od konečné hustoty  $\rho_1$  lišit. V dalším kroku se použije lineární kombinace (mix)  $\rho_0$  a  $\rho_1$  ke konstrukci hamiltoniánu  $H_{KS2}$ , který udá hustotu  $\rho_2$ , atd. Procedura může být nastavena tím způsobem, že řada hustot  $\rho_i$  bude konvergovat ke konečné hustotě  $\rho_f$ . Ta generuje takový hamiltonián  $H_{KSf}$ , že jeho řešení opět dává hustotu  $\rho_f$ . Tato konečná hustota je *konzistentní* s hamiltoniánem.

#### 3.2.3. Výměnný a korelační funkcionál

Kohnovo-Shamovo schéma popsané dosud bylo přesné: kromě již zabudované Bornovy-Oppenheimerovy aproximace již nebyla učiněna žádná jiná. Ovšem zanedbávali jsme až dosud fakt, že neznáme výměnný a korelační funkcionál. Zde proto musíme použít další aproximaci v naší teorii:

Široce používaná aproximace – nazývaná *aproximace lokální hustoty* (*Local Density Approximation, LDA*) [94] – vyjadřuje výměnný a korelační funkcionál v následující formě:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (3.18)$$

*Funkce* (ne však *funkcionál*)  $\epsilon_{xc}(\rho)$  je výměnná a korelační energie pro homogenní elektronový plyn<sup>4</sup>. Předpokládáme zde, že výměnná a korelační energie elektronového systému o určité hustotě  $\rho(\vec{r})$  může být nalezena rozdělením elektronového plynu na infinitezimálně malé objemy s konstantní hustotou. Každý takový objem pak přispívá k celkové výměnné a korelační energii stejnou měrou, jakou by přispěl tentýž objem naplněný homogenním elektronovým plynem, který má stejnou celkovou hustotu, jakou má v tomto objemu původní elektronový plyn (obr. 3.2). Žádný přírodní zákon nezaručuje, že skutečný funkcionál  $E_{xc}$  nabývá tuto formu. Je to jen smysluplný odhad. Podle toho, jak byla zkonstruována, se od LDA očekává dobrý popis jen u systémů se zvolna se měnící hustotou. Ukazuje se ovšem (poněkud překvapivě), že popis pomocí LDA je velmi přesný i v mnoha jiných realistických případech.

Dalším logickým krokem ke zlepšení LDA je vystihnout závislost příspěvku výměnné a korelační energie každého infinitezimálního objemu na hustotě v tomto objemu, a

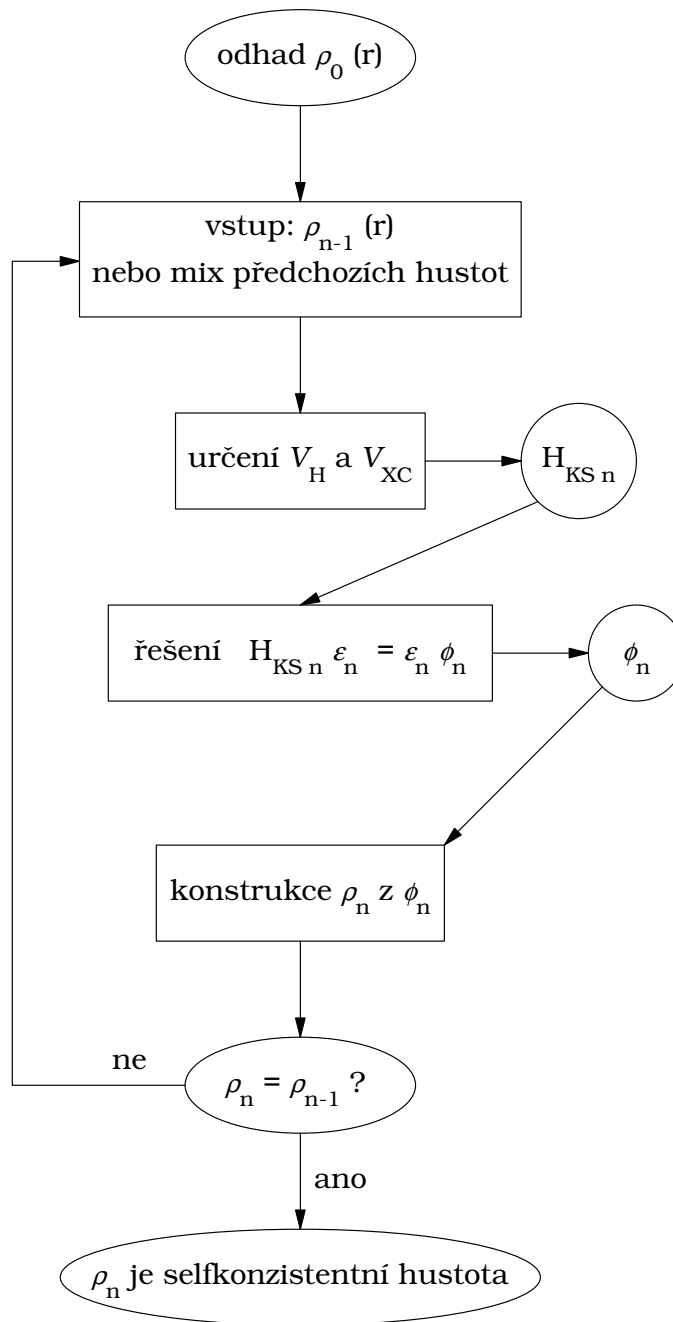
<sup>4</sup>Ten má konstantní hustotu

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho \equiv \frac{N}{V}. \quad (3.19)$$

Funkce  $\epsilon_{xc}(\rho)$  se dá numericky určit jako rozdíl kinetické energie neinteragujících elektronů a Hartreeho energie.



### 3. TEORIE: MNOHOČÁSTICOVÝ PROBLÉM PEVNÉ LÁTKY

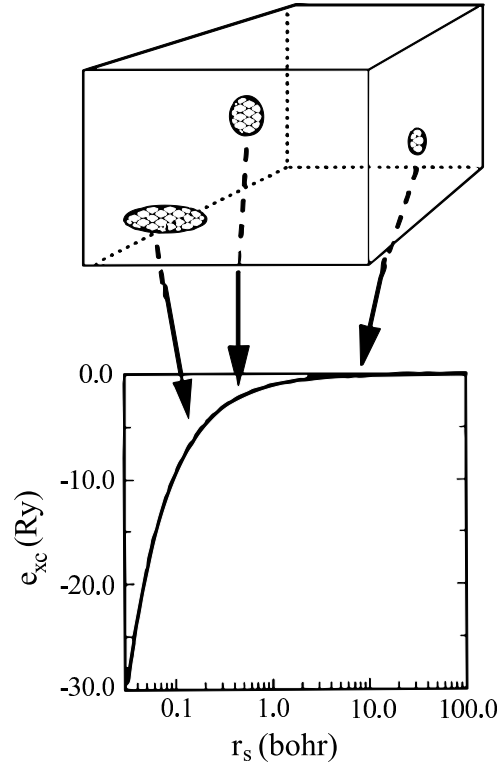


Obrázek 3.1: Schéma  $n$ -té iterace v selfkonzistentní proceduře řešení Hartree-Fockových nebo Kohnových-Shamových rovnic.

navíc také na hustotě v sousedních objemech. Jinými slovy: *gradient* hustoty bude hrát také roli. Tato aproximace se proto nazývá *zobecněná gradientová aproximace* (*Generalized<sup>5</sup> Gradient Approximation, GGA*) [96]. Ačkoliv GGA popisuje pevnou látku obecně trochu lépe než LDA, je třeba vzít v úvahu určité skutečnosti. LDA výměnný a korelační funkcionál může být určen jednoznačně, protože existuje jednoznačná definice pro  $\epsilon_{xc}$  (i když i pro tuto funkci existuje několik různých aproximací). Avšak existuje určitá volnost ve způsobu, jakým se včlení gradient hustoty, a tedy existuje

<sup>5</sup>"Generalized", protože přímočaré použití gradientu by vyústilo ve funkcionál, který by porušil některé vztahy, o kterých lze dokázat, že jsou exaktní pro skutečný funkcionál (a tedy i pro LDA).

### 3.3. 3. STUPEŇ: ŘEŠENÍ ROVNIC



Obrázek 3.2: Ilustrace základní myšlenky LDA [95]. Každý infinitezimálně malý objem elektronového plynu přispívá k výměnné a korelační energii tou měrou, jakou by přispíval homogenní elektronový plyn, který by obsadil stejný infinitezimální objem a měl stejnou (celkovou) nábojovou hustotu, jakou má původní elektronový plyn v tomto objemu. Vodorovná osa odpovídá hustotě homogenního elektronového plynu. Na svislé ose je vynesena výměnná a korelační energie homogenního elektronového plynu.

několik verzí GGA. Dále, v praxi se často fituje kandidát na funkcionál GGA vzhledem k několika nastavitelným parametrům získaným z rozsáhlého souboru experimentálních dat o atomech a molekulách. Nejlepší hodnoty těchto parametrů se pak pevně nastaví a funkcionál je připravený k běžnému použití v pevných látkách. Přísně vzato tedy není výpočet GGA *ab initio* výpočtem, neboť byly použity určité informace z experimentu. Nicméně, existují GGA, které jsou i bez nastavitelných parametrů.

### 3.3. 3. stupeň: Řešení rovnic

Bez ohledu na to, jestli použijeme HF nebo DFT jako aproximaci v rámci 2. stupně, získáme nekonečný soubor jednočásticových rovnic následujícího typu ( $m$  je přirozené číslo, které označuje jednotlivé členy souboru):

$$\underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext} \right)}_{\hat{H}_{sp}} \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (3.20)$$

$\hat{H}_{sp}$  se nazývá jednočásticový hamiltonián. Pro Hartreeho-Fockovy rovnice je  $V_\alpha$  výměnný operátor. Vlnové funkce  $\phi_m$  jsou u Hartreeho-Fockova přístupu skutečné jednelektronové (nebo jednočásticové) orbitály. Výměnná energie se popisuje přesně, ovšem korelační efekty nejsou vůbec zahrnuty. Mohou být přidány pouze v nadstavbách metody HF.

### 3. TEORIE: MNOHOČÁSTICOVÝ PROBLÉM PEVNÉ LÁTKY

U DFT je  $V_\alpha$  výměnný a korelační potenciál, a to v aproximaci LDA, GGA nebo jiné. Výměnná i korelační energie jsou obě zahrnuty, ovšem obě aproximativně. Jednočásticové vlnové funkce  $\phi_m$  jsou matematické jednočásticové orbitály.

Podobnost mezi Hartreeho-Fockovými a Kohnovými-Shamovými rovnicemi dává tušit, že pro jejich řešení mohou být použity tytéž matematické techniky. Řešením rozumíme v mnoha metodách to, že se snažíme najít koeficienty  $c_p^m$  rozvoje vlnových funkcí  $\phi_m$  v dané bázi  $\phi_p^b$ :

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b. \quad (3.21)$$

Vlnové funkce  $\phi_m$  pocházejí z prostoru funkcí, který má nekonečnou dimenzi. Součet  $P$  v rovnici (3.21) je proto v principu nekonečný. V praxi se používá konečný soubor báзовých funkcí. Takto limitovaná báze nebude nikdy schopna popsat  $\phi_m$  přesně, ale je možné najít takovou bázi, která bude generovat funkci, která bude "blízko" k  $\phi_m$ .

Jakmile jsme už jednou vybrali bázi (a tím i konečnou hodnotu  $P$ ), zjistíme, že můžeme zacházet s rovnicemi (3.20) jako s problémem vlastních hodnot matic. Dosadíme-li pro dané  $m$  rovnici (3.21) do rovnice (3.20), a násobíme zleva  $\langle \phi_i^b |$  ( $i = 1, \dots, P$ ), získáme maticovou rovnici

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_P^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.22)$$

$\langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle$  jsou maticové elementy jednočásticového hamiltoniánu v báзовých funkcích.  $\langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle$  jsou pak maticové elementy  $S_{ij}$  překryvové matice. Jsou-li báзовé funkce ortonormální, je překryvová matice jednotkovou maticí. Diagonalizace matice hamiltoniánu vede k  $P$  vlastním hodnotám a k  $P$  souborům koeficientů, které vyjadřují každou z  $P$  vlastních funkcí v dané bázi. (Pokud je potřeba více vlastních funkcí, číslo  $P$  musí být zvětšeno). Čím větší je číslo  $P$ , tím lepší je aproximace vlastních funkcí, avšak tím více času zabere diagonalizace matice v rovnici (3.22).

U periodických krystalů zastupuje popisné číslo  $m$  kvantová čísla  $(n, \vec{k})$ , kde  $n$  je index pásu a  $\vec{k}$  je vlnový vektor stavu. Je pak možné a výhodné použít různou bázi pro každou hodnotu vlnového vektoru  $\vec{k}$ . Tím se enormně zredukuje velikost  $P$ , avšak bude nutné řešit tolik různých problémů vlastních hodnot, kolik  $\vec{k}$ -vektorů bude potřeba zahrnout.

Co je dostatečným souborem báзовých funkcí? Jestliže jsou báзовé funkce souboru velmi podobné  $\phi_m$ , je potřeba jen několika málo z nich, aby přesně popsaly vlnovou funkci, a pak bude  $P$  i dimenze matic malé. Takový soubor báзовých funkcí se nazývá *dostatečný (efektivní)*. To však předpokládá znalost řešení konkrétního problému ještě dříve, než se problém řešit začne. Použitá báze není proto téměř nikdy obecná: pro určité specifické problémy dá velmi rychle správné řešení, avšak pro většinu jiných případů popíše vlastní funkce jen velmi přibližně. Dostatečná hodnota čísla  $P$  by byla nedosažitelně velká a omezení  $P$  by vedlo k aproximativním vlastním funkcím, které nejsou přijatelné. Tyto aproximace přinášejí příliš mnoho vlastností ze svých báзовých funkcí a takový soubor báзовých funkcí je proto nazýván *tendenční (biased)*. Uměním teoretické fyziky pevných látek je najít takový soubor báзовých funkcí, aby byl efektivní a zároveň nebyl tendenční. Popíšeme proto dále dva soubory báзовých funkcí – rovinné vlny a přidružené rovinné vlny. Obě se snaží vlastním způsobem realizovat tento kompromis.

### 3.4. Stručně o pseudopotenciálu

V části 3.3 jsme formulovali hlavní požadavek na soubor báзовých funkcí, ve kterých chceme rozvinout vlastní stavy hamiltoniánu pevné látky (krystalu). Báзовé funkce *ne* mají být *tendenční* (to znamená nemají nutit řešení, aby se ubíralo určitým směrem) a mají být *efektivní* (tj. dimenze báзовého souboru  $P$  vystupující v rozvoji (3.21) by měla být co nejmenší). Navíc by bylo výhodné, kdyby se daly báзовé funkce matematicky snadno vyjádřit. To by usnadnilo jak vývoj teorie, tak i její implementaci v konkrétních počítačových programech. Soubor báзовých funkcí, které jistě nejsou tendenční a navíc se dají lehce vyjádřit, je báзовый soubor složený z rovinných vln.

Díky Blochově teorému lze každý vlastní stav  $\psi_{\vec{k}}^n$  jednoelektronového periodického Hamiltoniánu vyjádřit jako součin funkce  $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  s periodicitou mřížky a rovinné vlny  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  s vlnovým vektorem  $\vec{k}$  z první Brillouinovy zóny<sup>6</sup>

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (3.23)$$

Periodická funkce  $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  se následně rozvine do báзовého souboru rovinných vln, které také mají periodicitu mřížky. (Matematicky to znamená, že jejich vlnový vektor je jeden z reciprokových vektorů mřížky.) Takový rozvoj má tvar

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}. \quad (3.24)$$

Podobně se samotný vlastní stav  $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  periodického hamiltoniánu rozvine do báзовého souboru rovinných vln s periodicitou mřížky, a to za pomoci stejného souboru koeficientů  $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$ :

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}. \quad (3.25)$$

Porovnáním tohoto vztahu s obecným rozvojem v rovnici (3.21), kde  $m$  zastupuje  $(n, \vec{k})$  a  $p$  zastupuje  $\vec{k} + \vec{K}$ , zjistíme, že každá z báзовých funkcí tvořících rozvoj vlastního stavu  $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  nabývá tvaru

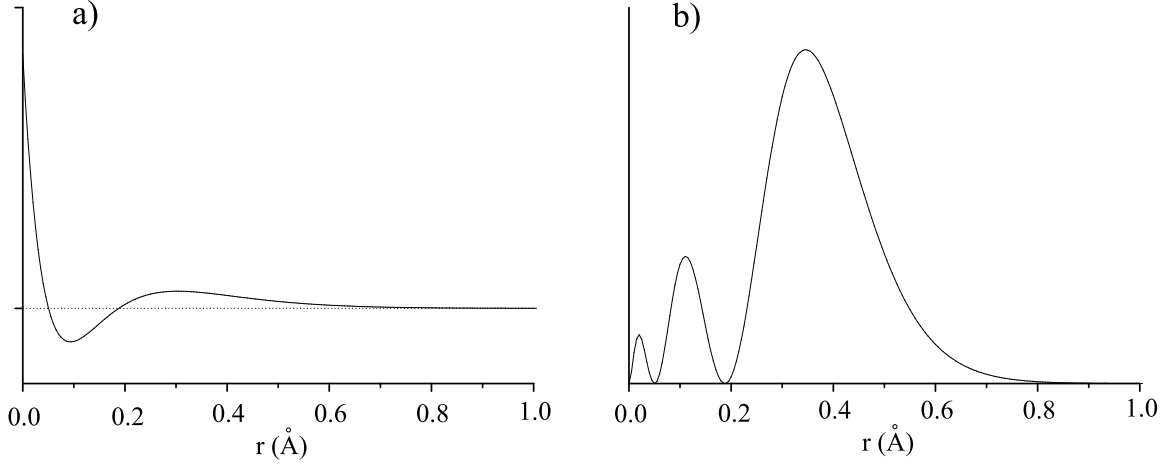
$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = |\vec{K}\rangle = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}. \quad (3.26)$$

Je dobré poznamenat, že tyto báзовé funkce závisejí na vlnovém vektoru  $\vec{k}$ . Všechny vlastní stavy  $\psi_{\vec{k}}^n$ , které mají stejný vlnový vektor  $\vec{k}$ , avšak různý pásový index  $n$ , budou vyjádřeny v tomto báзовém souboru s touto konkrétní hodnotou vlnového vektoru  $\vec{k}$ . Pro vlastní stavy s jiným vlnovým vektorem  $\vec{k}$  je potřeba použít nový soubor báзовých funkcí s tímto jiným vlnovým vektorem  $\vec{k}$ .

V praxi nemůžeme pracovat s nekonečným báзовým souborem a musíme omezit jeho dimenzi  $P$  vystupující v rozvoji (3.21). Pro rovinné vlny se to dá lehce udělat omezením dostupných vlnových vektorů  $\vec{K}$  s  $K \leq K_{max}$ . Taková množina  $\vec{K}$  odpovídá kouli s poloměrem  $K_{max}$ . Všechny reciproké  $k$ -vektory, které se nacházejí uvnitř této koule, popisují ty vlnové funkce, které patří do báзовého souboru. Často se místo mezního reciprokého vektoru  $K_{max}$  používá odpovídající energie volného elektronu s tímto vlnovým vektorem  $K_{max}$ . Ta se nazývá *cut-off energy*:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e}. \quad (3.27)$$

<sup>6</sup>První Brillouinova zóna je Wignerova-Seitzova buňka reciproké mřížky.



Obrázek 3.3: Radiální část vlnové funkce (a) a radiální hustota pravděpodobnosti (b) 3s elektronu v Ca. (Osa y má libovolné jednotky).

Rovinné vlny jsou ortogonální:

$$\langle \vec{K}_1 | \vec{K}_2 \rangle = \int e^{i(\vec{K}_2 - \vec{K}_1) \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (3.28)$$

$$= \delta(\vec{K}_2 - \vec{K}_1), \quad (3.29)$$

a proto je překryvová matice  $S$  v rovnicích (3.22) jednotková. Prvky matice efektivního jednočásticového (Kohnova-Shamova) hamiltoniánu jsou vyčísleny v bázi rovinných vln a výsledná matice je diagonalizována. Každé vlastní hodnotě  $\epsilon^{n, \vec{k}}$  přísluší vlastní vektor  $\begin{bmatrix} c_{\vec{K}}^{n, \vec{k}} \end{bmatrix}_{P \times 1}$  s  $P$  hodnotami pro  $c_{\vec{K}}^{n, \vec{k}}$ . Ve skutečnosti každé vlastní hodnotě přísluší nekonečné množství vlastních vektorů, vzniklých násobením jednoho vlastního vektoru reálnou konstantou (koeficientem). Díky tomuto stupni volnosti můžeme vybrat reálné koeficienty  $\begin{bmatrix} c_{\vec{K}}^{n, \vec{k}} \end{bmatrix}_{P \times 1}$  takové, aby byla vlastní vlnová funkce  $\phi_{\vec{k}}^n$  v rovnici (3.25) normalizovaná.

Původně jsme hledali jednu vlastní hodnotu  $\epsilon^{n, \vec{k}}$  náležející vlastnímu vektoru  $\psi_{\vec{k}}^n$ . Místo jedné vlastní hodnoty jsme jich však našli hned  $P$ , přičemž každá má vlastní soubor koeficientů a vede proto k jiné vlastní funkci  $\psi_{\vec{k}}^n$ . Jak je to možné? Každá vlastní funkce je jednoznačně označena číslem  $n$  a vektorem  $\vec{k}$ . Rovnice (3.25) je aplikována na všechna řešení se shodným vektorem  $\vec{k}$ . To nás vede k závěru, že všechny tyto vlastní funkce musejí mít jiný index  $n$ , který se explicitně nevyskytuje v rovnicích. Jinak řečeno, našli jsme  $P$  různých vlastních funkcí se stejným vlnovým vektorem  $\vec{k}$ , ale s různým pásovým indexem.

Tento proces se musí opakovat pro tolik  $\vec{k}$ -bodů, kolik je jich potřeba pro dostatečně husté vzorkování první Brillouinovy zóny.

Až dosud jsme nediskutovali efektivnost bazového souboru rovinných vln. Bude potřeba použít hodně nebo jen několika rovinných vln? Počet rovinných vln je určen nejmenší délkou, kterou je ještě potřeba rozlišit v reálném prostoru. Uvažujme například radiální část 3s vlnové funkce v Ca (obr. 3.3-a). Blízko jádra se vlnová funkce prudce mění. Abychom popsali strmou část mezi 0 Å a minimem u 0.1 Å, musíme použít rovinné vlny s periodou tak malou, aby byla asi o řád menší než tato vzdálenost (0,01 Å nebo  $10^{-12}$  m). Řád  $K_{max}$  se tedy musí nastavit na  $K_{max} = 2\pi/(10^{-12} \text{ m}) = 6,3 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ . Spočítáme objem koule s tímto poloměrem ( $10^{39} \text{ m}^{-3}$ ), a podělíme jej objemem první Brillouinovy zóny  $\vec{c}^* \cdot (\vec{a}^* \times \vec{b}^*)$ , to je asi  $9,2 \cdot 10^{30} \text{ m}^{-3}$  pro kubickou mřížku s mřížkovou konstantou 3 Å. A protože první Brillouinova zóna obsahuje jeden

### 3.5. METODA PŘIDRUŽENÝCH ROVINNÝCH VLN (APW)

reciproký vektor mřížky  $\vec{K}$ , zjistíme, že je zapotřebí asi  $10^8$  rovinných vln. Případný výpočet by si vyžádal diagonalizaci (mnoha) maticí s dimenzí cca  $10^8$ . To přesahuje možnosti dnešních počítačů i superpočítačů (alespoň v roce 2009).

Neznamená to ovšem, že bychom nemohli použít báze soubor rovinných vln. Nejvíce oscilující část vlnových funkcí se vyskytuje v oblasti blízké jádru. Avšak tato oblast je v pevné látce dobře odstíněna od vzdálenějších oblastí atomů, ve kterých vznikají chemické vazby. Proto se elektrony v nich nebudou chovat o mnoho jinak než by se chovaly elektrony vázané k volnému atomu. Potenciál v těchto vnitřních oblastech lze proto nahradit *pseudopotenciálem*, který je navržen tak, aby odpovídající vlnové funkce měly hladké konce zasahující do vnitřní oblasti atomu. Proto je potřeba jen několika rovinných vln. Dále od vnitřních oblastí nahrazuje pseudopotenciál stále věrněji skutečný potenciál, takže je oblast krystalu, ve které se vytvářejí vazby, popsána stejně jako by skutečný potenciál nebyl nahrazen.

V tomto směru je možné použít soubor rovinných vln pro skutečné případy s cut-off energií  $E_{cut} = 20 \text{ Ry} = 272 \text{ eV}$ , které odpovídá reciproký vektor mřížky  $K_{max} \approx 4,5 \text{ au}^{-1}$ . Pro náš případ kubické mřížky s mřížkovou konstantou  $3 \text{ Å}$  je potřeba okolo 270 rovinných vln<sup>7</sup>. Se souborem báze funkcí této velikosti už se dá lépe zacházet.

Neexistuje žádná jednoznačná metoda, jak zkonstruovat pseudopotenciál pro každý prvek. Existují však dvě kritéria, která pomáhají rozhodnout, jestli je navrhovaný pseudopotenciál dobrý. Jsou to tzv. *softness* (zde jsme nenalezli vhodný český ekvivalent) a *transferability* (přenositelnost). Pseudopotenciál se nazývá "soft", pokud je potřeba použít jen několik rovinných vln. Určitá třída pseudopotenciálů se dokonce nazývá *ultrasoft pseudopotenciály* pro velmi nízký počet rovinných vln, které vyžadují. Obecně je soft pseudopotenciál konstruován na míru danému prvku v určitém prostředí. Je velmi žádoucí zkonstruovat pseudopotenciál, který může být použit k popisu konkrétního prvku v jakémkoliv prostředí (molekula, shluk atomů, krystal, povrch pevné látky, izolátor, kov, ...). Takový pseudopotenciál se nazývá přenositelný (transferable). Podstatou konstrukce pseudopotenciálů je najít takové pseudopotenciály, které by byly jak (ultra)soft, tak i přenositelné.

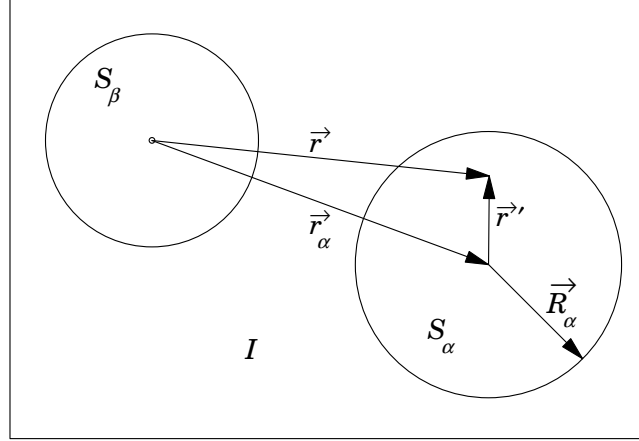
### 3.5. Metoda přidružených rovinných vln (APW)

Ačkoliv je metoda pseudopotenciálu velice užitečná, existují i důvody, které mluví ve prospěch jejích alternativ. Je zavedení popisu krystalu pomocí pseudopotenciálu opravdu korektní? Co když nás zajímají informace, jejichž původ je v oblastech blízko atomového jádra? To jsou například hyperjemná pole nebo excitace stavů blízko jádra. Může být soubor báze funkcí efektivnější? Proto je někdy zapotřebí hledat soubor báze funkcí, který používá jiné funkce než rovinné vlny a který nevyžaduje zavedení pseudopotenciálu. Požadovaný soubor báze funkcí by měl být efektivnější, ovšem samozřejmě nechceme, aby byly báze funkce tendenční. Jedním z příkladů takového souboru je báze soubor *přidružených rovinných vln* (*Augmented Plane Wave*, APW). Hned ze začátku je třeba říci, že původní metoda APW se dnes již v praxi nepoužívá. Místo toho se používají její přímí následovníci – metoda lineari-zovaných přidružených rovinných vln (*Linearized Augmented Plane Wave*, LAPW) a metoda přidružených rovinných vln a lokálních orbitalů (APW+lo).

Důvod k zavedení báze funkcí APW je podobný důvodu k zavedení pseudopotenciálu. V oblasti daleko od jádra jsou elektrony víceméně "volné". Volné elektrony mohou být dobře popsány rovinnými vlnami<sup>8</sup>. Blízko atomového jádra se elektrony chovají podobně, jako by byly ve volném atomu a mohou být popsány efektivněji v

<sup>7</sup>Číslo je jen náhodou podobné cut-off energii  $E_{cut}$  v eV.

<sup>8</sup>Rovinné vlny jsou vlastními funkcemi hamiltoniánu s nulovým potenciálem.



Obrázek 3.4: Rozčlenění buňky krystalu na oblast muffin-tin koulí a intersticiální oblasti pro případ dvou atomů v bázi buňky.

rámci atomových orbitalů. Prostor tedy můžeme rozdělit do dvou oblastí. Jednak kolem každého atomu<sup>9</sup> opišeme kouli s poloměrem  $R_\alpha$  (označíme tuto oblast  $S_\alpha$ ). Taková koule se často nazývá *muffin-tin sphere*. Část prostoru uvnitř koulí je tzv. *muffin-tin region*. Zbývající část prostoru mimo muffin-tin koule se pak nazývá *intersticiální oblast* (*interstitial region*). Označíme ji  $I$ .

Přidružené rovinné vlny (Augmented Plane Wave, APW) použité v rozvoji vlastního stavu  $\psi_{\vec{k}}^n$  jsou definovány vztahem

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (3.30)$$

Symbole  $\vec{k}$ ,  $\vec{K}$  a  $\vec{r}$  si zachovávají svůj obvyklý význam,  $V$  je objem buňky. Bázové funkce APW jsou opět závislé na vlnovém vektoru  $\vec{k}$ , stejně jako byly závislé rovinné vlny. Poloha uvnitř koulí je určena vzhledem ke středu každé koule vektorem  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}$  (obr. 3.4). Délka vektoru  $\vec{r}'$  je  $r'$ . Úhly  $\theta'$  a  $\phi'$ , které určují směr vektoru  $\vec{r}'$  ve sférických souřadnicích, jsou označeny jako  $\hat{r}'$ . Funkce  $Y_m^{\ell}$  jsou sférické harmonické funkce. Koeficienty  $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  nejsou dosud určeny, stejně jako parametr  $E$  s rozměrem energie. Funkce  $u_{\ell}^{\alpha}$  jsou řešeními radiální části Schrödingerovy rovnice s energií  $E$  pro volný atom  $\alpha$ .

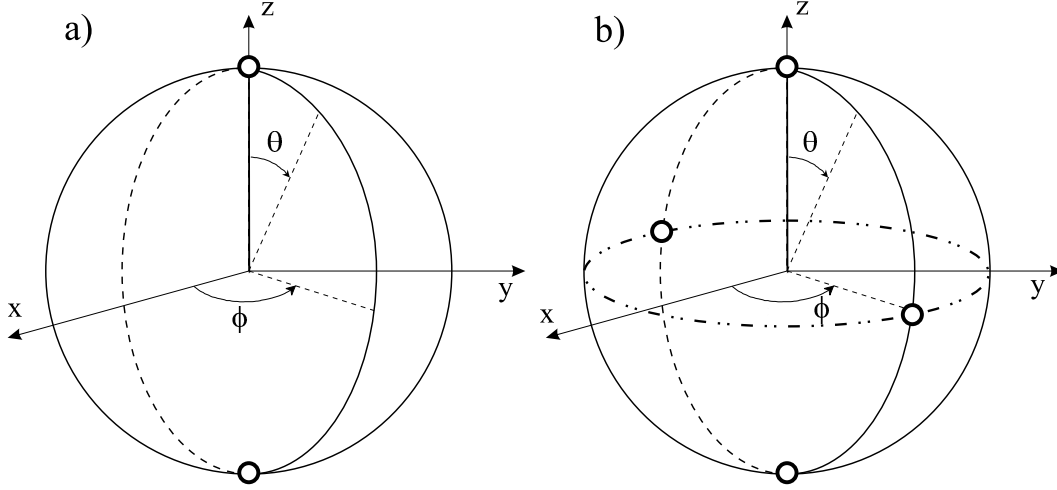
Okrajové podmínky skutečně volného atomu nutí funkce  $u_{\ell}^{\alpha}(r', E)$  vymizet, blíží-li se vzdálenost  $r' \rightarrow \infty$  nekonečnu. Tím je omezen počet možných energií  $E$ , pro které existuje řešení Schrödingerovy rovnice  $u_{\ell}^{\alpha}$ .

V periodickém potenciálu krystalu se však tyto okrajové podmínky neuplatní, a proto můžeme najít numerické řešení pro každou hodnotu energie  $E$ . Z toho lze vidět, že funkce  $u_{\ell}^{\alpha}$  samy o sobě nemají fyzikální význam. To ale nevadí: jsou částí bázových funkcí, nikoliv částí hledaných vlastních funkcí. Jejich tvar bude dobře odpovídat hledané skutečné vlastní funkci v této oblasti krystalu. Proto se efektivně uplatní jako bázové funkce.

Pokud by byla vlastní funkce nespojitá, její kinetická energie by nemohla být dobře definována. Takovou situaci nelze tedy připustit a je třeba požadovat, aby se každá rovinná vlna popisující vlastní funkci mimo muffin-tin kouli přesně napojila na vl-

<sup>9</sup>Označíme různé atomy v buňce písmenem  $\alpha$ . Toto označení je různé pro všechny atomy v buňce, nejen tedy pro všechny neekvivalentní atomy.

### 3.5. METODA PŘIDRUŽENÝCH ROVINNÝCH VLN (APW)



Obrázek 3.5: Na obrázcích a) a b) odpovídá velká kružnice libovolné hodnotě úhlu  $\theta$ . Body na kružnici, ve kterých nabývají sférické harmonické funkce a)  $Y_{m=2}^{\ell=2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$  nebo b)  $Y_{m=1}^{\ell=2} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$  nulových hodnot, jsou označeny bílými body. Na obrázku a) nejsou žádné další body, ve kterých by nabývala funkce  $Y_{m=2}^{\ell=2}$  nulové hodnoty. Na obrázku b) leží všechny další nulové body funkce  $Y_{m=1}^{\ell=2}$  na horizontální kružnici  $\phi = \pi/2$  (čerchovaná kružnice). V obou případech je počet nulových bodů na velké kružnici maximálně roven  $2\ell$ .

novou funkci uvnitř koule. K tomu je třeba rozvinout rovinnou vlnu do sférických harmonických funkcí s počátkem ve středu koule opsané kolem atomu  $\alpha$ :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{\ell,m} i^\ell j_\ell \left( |\vec{k}+\vec{K}| |\vec{r}'| \right) Y_m^{\ell*} \left( \widehat{\vec{k}+\vec{K}} \right) Y_m^\ell(\hat{r}'), \quad (3.31)$$

kde  $j_\ell(x)$  je sférická Besselova funkce [97] řádu  $\ell$ . Tento výraz se musí rovnat části  $\ell m$  rovnice (3.30) pro body na povrchu koule. (Na povrchu koule je  $\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$ , a tím je definován vektor  $\vec{R}_\alpha$ ). Aby to bylo splněno, musí být

$$A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^\ell e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_\ell^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_\ell \left( |\vec{k}+\vec{K}| R_\alpha \right) Y_m^{\ell*}(\widehat{\vec{k}+\vec{K}}). \quad (3.32)$$

Tím jsou jednoznačně určeny koeficienty  $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ , kromě toho, že stále ještě není určena energie  $E$ . V principu obsahuje rozvoj (3.31) nekonečně mnoho členů a tedy i nekonečné množství koeficientů  $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ , které je potřeba přesně určit pro napojení vlnových funkcí uvnitř a vně muffin-tin koule. V praxi počet členů rozvoje 3.31 omezujeme na určité  $\ell_{max}$ . Pro dané  $\ell_{max}$  může mít sférická harmonická funkce  $Y_m^{\ell_{max}}(\theta, \phi)$  nejvýše  $2\ell_{max}$  nulových bodů na velké kružnici ( $\theta = 0 \rightarrow 2\pi$  pro jakékoliv pevné  $\phi$ ) obepínající kouli  $\alpha$  (obr. 3.5). Převáděno na počet nulových bodů na jednotku délky je to  $2\ell_{max}/(2\pi R_\alpha) = \ell_{max}/(\pi R_\alpha)$ . Jestliže se má rovinná vlna na tento rozvoj napojit, měli bychom použít rovinné vlny s alespoň podobným počtem uzlů na jednotku délky. Rovinná vlna s nejkratší periodou  $2\pi/K_{max}$  má  $2/(2\pi/K_{max}) = K_{max}/\pi$  uzlů na jednotku délky. Energie cut-off pro rovinné vlny ( $K_{max}$ ) a maximální hodnota  $\ell_{max}$  pro úhlové funkce jsou kvalitativně porovnatelné, jestliže mají oba zmíněné typy funkcí stejný počet uzlů na jednotku délky. To vyžaduje podmínku  $R_\alpha K_{max} = \ell_{max}$ . Tato podmínka dále umožňuje určit dostatečné  $\ell_{max}$  pro daný vektor  $K_{max}$ . Konečná hodnota  $\ell_{max}$  ve svém důsledku znamená, že u každé přidružené rovinné vlny (APW) nebude napojení úplně přesné, ale dostatečně dobré, aby se s ní dalo dále pracovat.



Není vhodné nastavit vyšší hodnotu  $\ell_{max}$ , než vyžaduje podmínka  $R_{\alpha}K_{max}$ . Vedlo by to k nestabilnímu chování vlnové funkce na povrchu koule. (Situace se dá přirovnat k fitování funkce, dané konečným souborem hodnot polynomem vysokého řádu. Shoda by byla sice "perfektní", ale bez valného významu.) Je proto také zřejmé, že by se poloměr muffin-tin koule neměl pro různé atomy příliš lišit: Pokud by se poloměry hodně lišily, pak by neexistovala taková hodnota,  $\ell_{max}$ , která by byla vhodná pro každý atom.

Přidružená rovinná vlna APW  $\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$  v rovnici (3.30) je tedy oscilující funkce, definovaná uvnitř krystalové mříže. Pokaždé, když se setká na své cestě s atomem, změni se její chování uvnitř muffin-tin koule z původně jednoduše oscilačního na více komplexní. V každém případě však na sebe funkce uvnitř a vně muffin-tin koule hladce navazují, což je zajištěno souborem  $\sum_{\ell=1}^{\ell_{max}} (2\ell + 1)$  koeficientů  $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ , různým pro každý atom. (Daný atom určuje  $\alpha$ , uvažovanou přidruženou rovinnou vlnu určují vlnové vektory  $\vec{k}$  a  $\vec{K}$ . Všechny hodnoty  $\ell$  až do hodnoty  $\ell_{max}$  jsou zahrnuty společně s odpovídající hodnotou  $m$ .)

Na první pohled se již zdá, že můžeme použít přidružené rovinné vlny jako báze funkce a určit koeficienty  $c_{\vec{K}}^{n, \vec{k}}$  v rozvoji hledané vlastní funkce stejným způsobem jako jsme to dělali u báze souboru rovinných vln. To však ještě nejde. Dosud jsme totiž neurčili parametr  $E$ . Ukazuje se, že pro přesný popis vlastního stavu  $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  přidruženými rovinnými vlnami musí být hodnota parametru  $E$  rovna vlastní hodnotě (nebo energii pásu)  $\epsilon_{\vec{k}}^n$  tohoto stavu. Ale to je právě to, co se snažíme od začátku určit. Jsme proto nuceni začít tím, že napoprvé hodnotu  $\epsilon_{\vec{k}}^n$  odhadneme a parametru  $E$  ji přiřadíme. Nyní můžeme určit přidružené rovinné vlny a sestavit matici hamiltoniánu i překryvovou matici (přidružené rovinné vlny nejsou ortogonální). Pak lze hledat vlastní hodnoty matice v rovnici (3.22). V ideálním případě by jednou z nich měla být i právě odhadnutá energie pásu  $\epsilon_{\vec{k}}^n$ . Většinou tomu tak není a musíme zkusit další odhad. Kvůli nové hodnotě parametru  $E$  musí být přidružené rovinné vlny určeny znovu a stejně tak i všechny maticové elementy. Vlastní hodnoty se určí jako kořeny sekulární rovnice, kdy položíme determinant matice v (3.22) roven nule. S pomocí algoritmu pro hledání kořenů rovnic pokračuje zpřesňování původního odhadu, dokud není nalezen kořen – řekněme konkrétně pro  $\epsilon_{\vec{k}}^{(n=1)}$ . A poté celý postup začne znovu pro  $\epsilon_{\vec{k}}^{(n=2)}$ , atd. (Obr. 3.6 naznačuje hledání kořenů sekulární rovnice a obr. 3.7 znázorňuje schéma průběhu metody APW.)

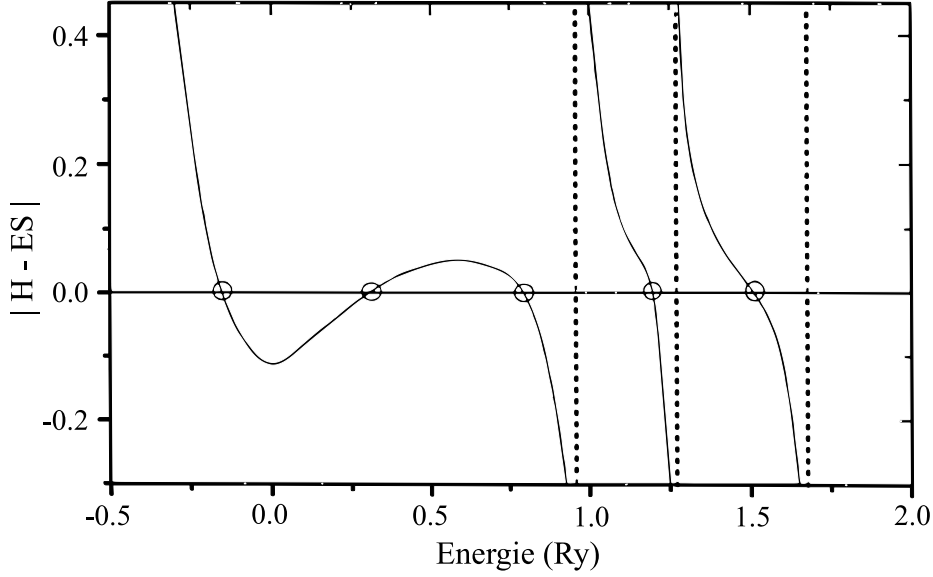
V praxi stačí pro dobrou přesnost použít hodnotu  $K_{max} \approx 3,5 \text{ au}^{-1}$ . To je méně než typická hodnota  $5,5 \text{ au}^{-1}$  pro rovinné vlny a pseudopotenciály. Počet báze funkcí  $P$  (strana 23) se pro metodu APW odhaduje na  $P = 130$  v porovnání se zhruba  $P = 270$  pro rovinné vlny. Čas výpočtu (převážně určený diagonalizací matice) se zvyšuje s třetí mocninou velikosti souboru báze funkcí. To by znamenalo, že metoda APW je cca 10 krát rychlejší než metoda pseudopotenciálu. Nicméně v případě báze souboru rovinných vln je  $P$  vlastních hodnot nalezeno jedinou diagonalizací, zatímco v případě báze souboru přidružených rovinných vln je potřeba diagonalizovat matici (3.22) vždy pro každou vlastní hodnotu. Tento postup velmi zpomaluje metodu APW, takže je nakonec mnohem pomalejší než metoda pseudopotenciálu.

## 3.6. Metoda LAPW

### 3.6.1. Regulární metoda LAPW

Problém u metody APW spočívá v tom, že radiální část každé vlnové funkce  $u_{\ell}^{\alpha}(r', E)$  musí být zkonstruována pro – dosud neznámou – vlastní energii  $E = \epsilon_{\vec{k}}^n$  hledaného

### 3.6. METODA LAPW



Obrázek 3.6: Názorný příklad, jak se hledají kořeny sekulární rovnice [98].

vlastního stavu. Bylo by užitečné, kdybychom byli schopni určit  $u_\ell^\alpha(r', \epsilon_k^n)$  ze známých veličin. To je přesně to, co nám umožňuje *metoda linearizovaných přidružených rovinných vln* (*Linearized Augmented Plane Wave method, LAPW*). Pokud jsme určili hodnotu radiální části  $u_\ell^\alpha$  pro nějakou hodnotu energie  $E_0$ , můžeme najít hodnoty  $u_\ell^\alpha$  v bodech blízkých  $E_0$  pomocí Taylorova rozvoje

$$u_\ell^\alpha(r', \epsilon_k^n) = u_\ell^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_k^n) \underbrace{\left. \frac{\partial u_\ell^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0}}_{\dot{u}_\ell^\alpha(r', E_0)} + O(E_0 - \epsilon_k^n)^2. \quad (3.33)$$

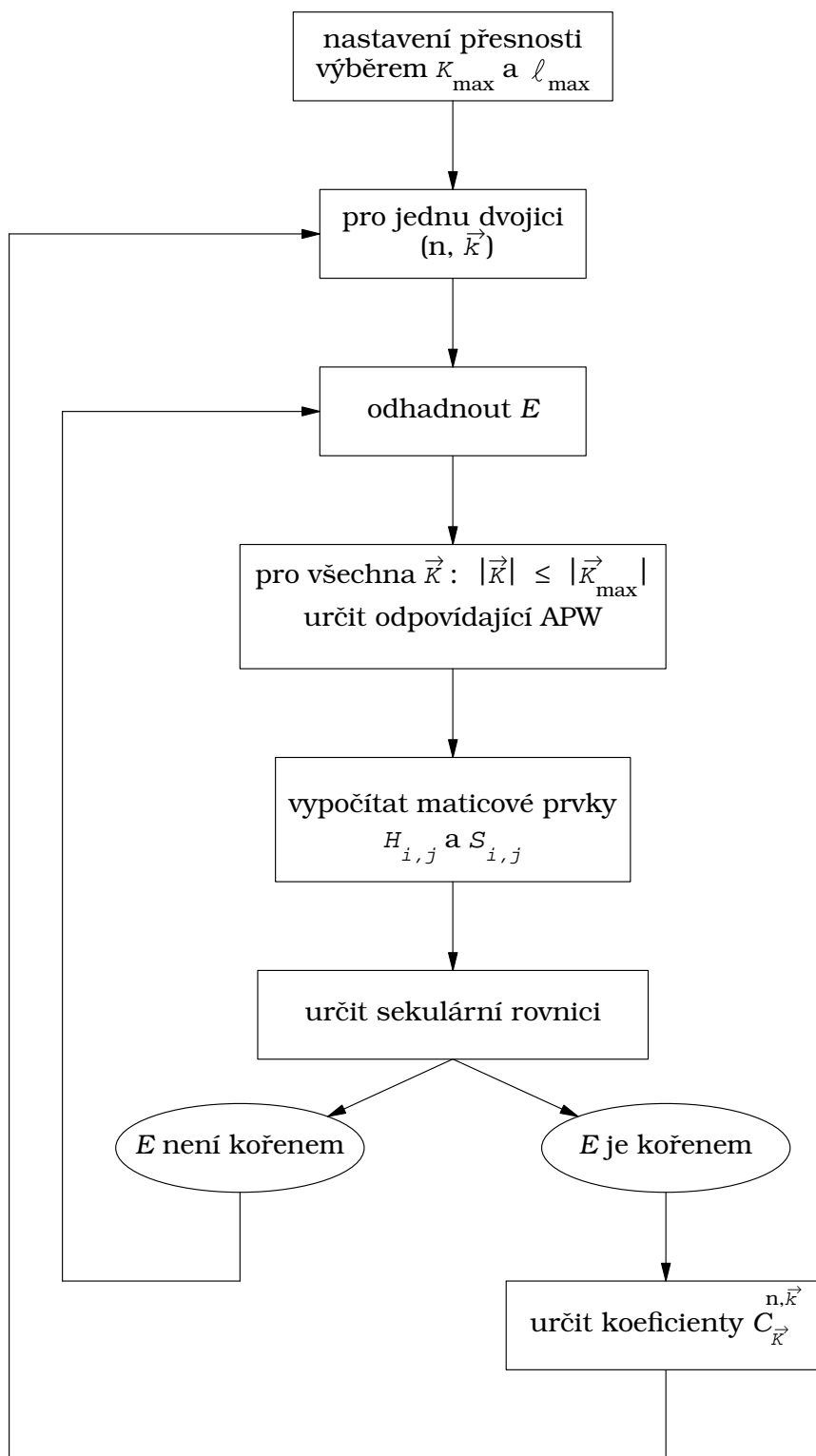
Metoda LAPW dosazuje prvních dva výrazy rozvoje (3.33) do metody APW, a to pro konkrétní pevnou hodnotu  $E_0$ . To má však svou nevýhodu: rozdíl energií  $(E_0 - \epsilon_k^n)$  není znám, a proto se pro úplné určení vlnové funkce musí zavést zatím dosud neurčené koeficienty  $B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} \left( A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_\ell^\alpha(r', E_0) + B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_\ell^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.34)$$

Abychom mohli určit  $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  i  $B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ , budeme požadovat, aby vlnová funkce uvnitř muffin-tin koule navazovala na vnější rovinnou vlnu, a to jak ve funkční hodnotě na povrchu koule, tak i v první derivaci. Toho se dá dosáhnout rozvinutím vnější rovinné vlny do výrazu podobnému rovnici (3.31) a následným porovnáním funkčních hodnot a radiálních derivací podle  $r'$ . Tak dostaneme systém  $2 \times 2$  rovnic, ze kterého lze oba koeficienty určit.

Rovnice (3.34) ještě úplně necharakterizuje metodu LAPW. Představme si, že chceme popsat vlastní stav  $\psi_k^n$ , který má převážně charakter orbitalu p ( $\ell = 1$ ) pro atom  $\alpha$ . To znamená, že v jeho rozvoji metodou LAPW budou koeficienty  $A_{(\ell=1)m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  velké. Je proto výhodné zvolit první odhad energie  $E_0$  takový, aby byl blízko středu p-pásu. Tím pádem bude člen  $O(E_0 - \epsilon_k^n)^2$  v rozvoji (3.33) malý a omezení rozvoje po lineárním členu je pak jistě v pořádku. Takový argument se dá opakovaně použít pro všechny

### 3. TEORIE: MNOHOČÁSTICOVÝ PROBLÉM PEVNÉ LÁTKY



Obrázek 3.7: Schéma průběhu metody APW.

fyzikálně významná  $\ell$  (tj. s-, p-, d- a f-stavy, až po  $\ell = 3$ ), a pro každý atom. Takto tedy nevybereme jen jednu univerzální hodnotu  $E_0$ , ale hned soubor dobře zvolených

### 3.6. METODA LAPW

hodnot  $E_{1,\ell}^\alpha$  až po  $\ell = 3$  (význam indexu '1' se ozřejmí v části 3.6.2). Pro vyšší  $\ell$  může být zachována pevná hodnota energie. Celková definice LAPW je potom:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} \left( A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (3.35)$$

Jsou-li hodnoty energií  $E_{1,\ell}^\alpha$  fixovány, jsou pak báze funkce již definitivně (pro daný problém) určeny. Nyní může být použita stejná procedura jako u báze souboru rovinných vln. Jedna diagonalizace pak udá  $P$  rozdílných hodnot energie pásů pro daný vlnový vektor  $\vec{k}$ .

Úroveň přesnosti báze souboru rovinných vln byla určena hodnotou reciprokého vektoru  $K_{max}$ . I pro metodu APW nebo LAPW může být vhodné použít toto kritérium. Avšak ještě lepší veličinou, která může charakterizovat přesnost báze souboru, je součin  $R_{\alpha}^{min} K_{max}$  nejmenšího muffin-tin poloměru a vektoru  $K_{max}$ . Toto kritérium má následující význam: Jestliže se zvýší poloměr nejmenší z muffin-tin koulí, potom se naopak nejbližší bod, kterým ještě prochází rovinná vlna, vzdálí dále od atomového jádra. Ta část vlnové funkce, která nyní už nemusí být popsána rovinnými vlnami, bude obecně vykazovat nejprudší změny ve svém průběhu, prudší než jaké se u vlnové funkce vyskytnou jinde v intersticiálním prostoru. (Tento bod byl totiž nejbližší jádru). Je pak třeba méně rovinných vln, aby popsaly zbylou, hladší část vlnové funkce. Velikost největšího reciprokého vektoru  $K_{max}$  pak může být snížena. Základním pravidlem je, že součin  $R_{\alpha}^{min} K_{max}$  by měl zůstat konstantní, aby byla přesnost různých výpočtů srovnatelná. Zmenšení  $K_{max}$  znamená v důsledku zmenšení dimenze matic, a protože diagonalizace matice je velice náročná na čas, může větší hodnota  $R_{\alpha}^{min}$  podstatně zredukovat výpočetní čas. Na druhé straně nemůže být poloměr  $R_{\alpha}^{min}$  příliš velký, neboť sférické harmonické funkce nejsou vhodné k popisu vlnových funkcí v oblasti hodně vzdálené od jader.

Srovnáme-li soubor báze funkcí LAPW s báze souborem rovinných vln, nemůže být soubor LAPW o mnoho menší. Ukazuje se, že potřebná hodnota  $K_{max}$  je rovna  $K_{max} = \frac{7.5 \leftrightarrow 9.0}{R_{\alpha}^{min}} \approx 4 \text{ au}^{-1}$  v závislosti na požadované přesnosti. To udává dimenzi báze souboru  $P \approx 195$  v porovnání s  $P \approx 270$  pro rovinné vlny. Výpočetní čas (daný hlavně diagonalizací matice) se zvyšuje s třetí mocninou dimenze báze souboru. To urychluje metodu LAPW v tomto ohledu dvojnásobně až trojnásobně oproti použití rovinných vln. Jsou však i jiné aspekty které zpomalují LAPW<sup>10</sup> natolik, že je nakonec v rychlosti porovnatelná s použitím rovinných vln.

#### 3.6.2. LAPW s lokálními orbitaly (LAPW+LO)

Až dosud nebylo explicitně stanoveno, které elektronové stavy jsou určovány metodou LAPW. Má smysl počítat orbital 1s železa v jeho bcc strukturní modifikaci? Nemá, protože tento elektron je extrémně pevně vázán k jádru (jeho ionizační energie je  $-514 \text{ Ry} \approx -6.99 \text{ keV}$ ) a bude se chovat téměř přesně stejně, jako kdyby existoval ve volném atomu Fe. Takový stav se nazývá *vázaný stav (core state)*. Kritérium pro rozpoznání vázaného stavu stanoví, že takový stav se nepodílí přímo na chemické vazbě s ostatními atomy. Proto musí být úplně obsažen v muffin-tin kouli. Stavy, které uniknou z muffin-tin koule, se nazývají *valenční stavy (valence states)*. Valenční stavy se podílejí na chemických vazbách a jsou popsány pomocí metody LAPW. Vázané stavy jsou popisovány stejně jako ve volných atomech; jsou ovšem ovlivněné potenciálem valenčních stavů.

<sup>10</sup>Například to, že báze funkce nejsou ortogonální.

Při použití této definice se často stává, že stavy se stejným vedlejším kvantovým číslem  $\ell$ , ale s jiným hlavním kvantovým číslem  $n$ , jsou oba valenční stavy. Například Fe bude mít ve své bcc modifikaci díky hybridizaci nezanedbatelný podíl valenčních stavů s charakterem 4p, které leží okolo 0,2 Ry (2,72 eV) nad Fermiho hladinou energie. Ale stavy 3p, které leží 4,3 Ry (58,5 eV) pod Fermiho hladinou, také nejsou zcela zahrnuty jako vázané stavy. Takové nízko ležící valenční stavy se nazývají *částečně vázané stavy* (*semi-core states*). Není jasné, jak by měl být zvolen odhad energie  $E_{1,(\ell=1)}^{Fe}$ : blízko 3p stavům, blízko 4p stavům, nebo na energii uprostřed mezi energiemi těchto stavů ...? Žádný z těchto výběrů není optimální. Toto dilema se řeší do-  
datečným přidáním jiného typu básových funkcí k básovému souboru LAPW. Nazývají se *lokální orbitály* (*local orbitals*, LO). Lokální orbital je definován jako

$$\phi_{\alpha, LO}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left( A_{\ell m}^{\alpha, LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1, \ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha, LO} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1, \ell}^{\alpha}) + C_{\ell m}^{\alpha, LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{2, \ell}^{\alpha}) \right) Y_{\ell}^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (3.36)$$

a odpovídá konkrétním kvantovým číslům  $\ell$  a  $m$  a konkrétnímu atomu  $\alpha$ . Má nulovou hodnotu v intersticiální oblasti i v muffin-tin koulích jiných atomů. Odtud plyne jeho název *lokální orbital*. V muffin-tin kouli atomu  $\alpha$  se použijí stejné radiální vlnové funkce  $u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1, \ell}^{\alpha})$  a jejich derivace  $\dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1, \ell}^{\alpha})$ , jako ty, které byly použity v souboru básových funkcí LAPW se stejnou energií  $E_{1, \ell}^{\alpha}$ . To je hodnota vhodná pro vyšší ze dvou valenčních stavů (v našem případě 4p)<sup>11</sup>. Valenční stav s nižší energií, který má mnohem více charakter orbitalu ve volném atomu, má rozložení energie s ostrým maximem v  $E_{2, \ell}^{\alpha}$ . Jednoduchá radiální funkce  $u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{2, \ell}^{\alpha})$  se stejnou odpovídající energií bude dostatečná k popisu takového valenčního stavu. Lokální orbitály se nenapojují na rovinné vlny v intersticiálním prostoru. Nemají tedy žádnou závislost na vlnových vektorech  $\vec{k}$  ani  $\vec{K}$ . Tři koeficienty  $A_{\ell m}^{\alpha, LO}$ ,  $B_{\ell m}^{\alpha, LO}$  a  $C_{\ell m}^{\alpha, LO}$  jsou určeny požadavkem, aby byl lokální orbital LO normalizovaný a měl nulovou hodnotu a nulovou derivaci na povrchu muffin-tin koule. (Lokální orbital nezasahuje mimo muffin-tin kouli).

Přidáním lokálních orbitalů se zvýší dimenze souboru básových funkcí metody LAPW. Jestliže se pro každý atom přidají lokální orbitály pro p a d stavy, zvýší se dimenze básového souboru o 3+5=8 funkcí na atom<sup>12</sup> v buňce. Toto číslo je poměrně malé v porovnání s typickou dimenzí souboru LAPW básových funkcí, která činí několik stovek funkcí. Mírně zvýšený nárok na počítačový čas je poměrně nízká cena, kterou je potřeba zaplatit za mnohem lepší přesnost, kterou lokální orbitály nabízejí. Proto se také vždy používají.

## 3.7. Metoda APW+lo

### 3.7.1. "Čistý" soubor básových funkcí APW+lo

Problémem u metody APW bylo to, že byl soubor básových funkcí závislý na energii. Tato energiová závislost mohla být odstraněna v metodě LAPW+LO za cenu poněkud většího souboru básových funkcí<sup>13</sup>. V metodě APW+lo, popisované nyní, je soubor básových funkcí nezávislý na energii a přesto má stále stejnou velikost, jako u metody APW. V tomto směru v sobě metoda APW+lo kombinuje dobré rysy APW i LAPW+LO.

<sup>11</sup> Energie  $E_{1, \ell}^{\alpha}$  a  $E_{2, \ell}^{\alpha}$  dvou atomů, které jsou ekvivalentní, jsou voleny stejné.

<sup>12</sup>Ve skutečnosti je nutné dodat tím více lokálních orbitalů, čím více atomů je obsaženo v buňce krystalu. Oproti tomu počet linearizovaných přidružených rovinných vln LAPW nezávisí na počtu atomů v buňce krystalu, ale – pro pevné  $R_{\alpha}^{min} K_{max}$  a symetrii buňky – na objemu buňky, nezávisle na tom, kolik atomů se v ní vyskytuje (více atomů znamená jen více souborů koeficientů  $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  a  $B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ ).

<sup>13</sup>Jednak díky samotné metodě LAPW, a také díky přidání lokálních orbitalů LO.

### 3.7. METODA APW+LO

Soubor bázových funkcí APW+lo obsahuje dva druhy funkcí. Prvním druhem jsou přidružené rovinné vlny (APW) se sadou pevně nastavených energií  $E_{1,\ell}^\alpha$ :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell,m} A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha}. \end{cases} \quad (3.37)$$

Z diskuse v části 3.5 víme, že pro neměnné hodnoty energií nepopisuje tento soubor bázových funkcí dobře vlastní funkce. Soubor bázových funkcí je proto rozšířen o druhý typ funkcí. To jsou ony *lokální orbitály (lo)*, ovšem jiného typu, než ty, které se používají v souvislosti s metodou LAPW. Označujeme je proto jako ‘lo’ místo ‘LO’. Jsou definovány jako

$$\phi_{\alpha, lo}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left( A_{\ell m}^{\alpha, lo} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha, lo} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (3.38)$$

Je zde použita stejná sada energií  $E_{1,\ell}^{\alpha}$  jako pro odpovídající přidružené rovinné vlny APW (ačkoliv to není striktně nutné). Dva koeficienty  $A_{\ell m}^{\alpha, lo}$  a  $B_{\ell m}^{\alpha, lo}$  se určí normalizací funkcí  $\phi_{\alpha, lo}^{\ell m}(\vec{r})$  a také požadavkem, aby měl lokální orbital nulovou hodnotu na povrchu muffin-tin koule (ne nutně nulovou derivaci). Proto jsou jak přidružené rovinné vlny APW, tak i lokální orbitály spojitě na povrchu muffin-tin koule, ale obě mají nespojitou první derivaci.

Zdá se, že pro poskytnutí přesných výsledků bude muset mít soubor bázových funkcí APW+lo dimenzi srovnatelnou s dimenzí bázového souboru u metody APW. ( $K_{max} \approx 3.5 \text{ au}^{-1}$ ,  $P \approx 130$ ). To je méně než u metody LAPW+LO ( $K_{max} \approx 4 \text{ au}^{-1}$ ,  $P \approx 200$ ). Navíc jsou všechny vlastní hodnoty  $P$  získány jedinou diagonalizací, stejně jako u LAPW+LO.

#### 3.7.2. Smíšený soubor bázových funkcí LAPW/APW+lo

Důvod, proč vyžaduje metoda LAPW vyšší hodnotu reciprokého vektoru mřížky  $K_{max}$  než metoda APW+lo pramení z popisu několika vlastních stavů, které jsou obtížně popsatelné metodou LAPW. Jsou to:

- valenční d- a f-stavy a
- stavy v těch atomech, jejichž muffin-tin koule má mnohem menší poloměr než jiné muffin-tin koule v buňce krystalu.

Ukazuje se, že je výhodné popisovat tyto stavy metodou APW+lo a přitom stále používat metodu LAPW pro všechny ostatní stavy. Použití metody APW+lo pro nějaký vlastní stav znamená totiž přidání  $2\ell + 1$  lokálních orbitalů na atom do souboru bázových funkcí. Tím se stává soubor bázových funkcí APW+lo povážlivě větší než bázový soubor pro LAPW při stejné hodnotě  $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ . To je ovšem kompenzováno faktem, že je pro přesné výsledky APW+lo zapotřebí nižší hodnota  $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ , nicméně je lépe použít tyto “nadbytečné” bázové funkce jen tam, kde jsou užitečné. Takový přístup vede k použití smíšeného souboru bázových funkcí pro LAPW/APW+lo. Pro všechny atomy  $\alpha$  a hodnoty vedlejšího kvantového čísla  $\ell$  je použita rovnice (3.34), ale pro jeden nebo více atomů  $\alpha_0$  ( $r \in S_{\alpha_0}$ ) a jednu nebo více hodnot  $\ell_0$  se použije rovnice (3.37). Do souboru bázových funkcí jsou pak přidány odpovídající lokální orbitály  $\phi_{\alpha_0}^{\ell_0 m}$  podle rovnice (3.38). Takový smíšený soubor bázových funkcí je také doporučenou volbou v programovém balíku WIEN2k [99]. S pomocí balíku WIEN2k byly také prováděny všechny výpočty v této práci.

### 3.7.3. Metoda APW+lo s lokálními orbitaly (APW+lo+LO)

Při použití souboru báзовých funkcí APW+lo se objevuje stejný problém s částečně vázanými stavy (semi-core states), který byl popsán v části 3.6.2. Je ošetřen stejným způsobem: přidáním lokálního orbitalu (LO). Definice lokálního orbitalu (LO) pro metodu APW+lo je následující:

$$\phi_{\alpha, LO}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left( A_{\ell m}^{\alpha, LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1, \ell}^{\alpha}) + C_{\ell m}^{\alpha, LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{2, \ell}^{\alpha}) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} . \end{cases} \quad (3.39)$$

Na rozdíl od lokálních orbitalů LO u metody LAPW zde nevystupuje derivace  $u_{\ell}^{\alpha}$ . Dva koeficienty  $A_{\ell m}^{\alpha, LO}$  a  $C_{\ell m}^{\alpha, LO}$  jsou určeny požadavkem, aby byl lokální orbital LO normalizovaný a měl nulovou hodnotu (ne nutně nulovou derivaci) na povrchu muffin-tin koule.

## 3.8. Shrnutí kapitoly

Tato kapitola čerpá zejména z práce [8], která velice srozumitelně přibližuje výpočetní teorii pro všechny (začínající) uživatele programu WIEN2k [99]. Kapitola popisuje řešení mnohočásticového problému pevné látky. Vysvětluje základní aproximace kvantově mechanických rovnic, jako je Bornova-Oppenheimerova aproximace. Následuje krátký úvod do teorie funkcionálu hustoty (DFT) a vysvětlení zavedení aproximace lokální hustoty (LDA) nebo aproximace zobecněného gradientu (GGA) do výpočtů. Po krátkém zastavení se u metody pseudopotenciálu popisuje (historickou) metodu přidružených rovinných vln (APW), na níž bezprostředně navazuje metoda linearizovaných přidružených rovinných vln (LAPW) a metoda přidružených rovinných vln s lokálními orbitaly (APW+lo). Tyto dvě metody zahrnují úplný krystalový potenciál (FLAPW) a jsou implementovány v použitém programu WIEN2k. Autor doufá, že český popis výše uvedených metod stanovení elektronové struktury umožní dalším studentům dobrou orientaci v problematice kvantově mechanických výpočtů, zvláště těch prováděných pomocí programového balíku WIEN2k.

## 4. TRANSFORMACE STRUKTURY DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ

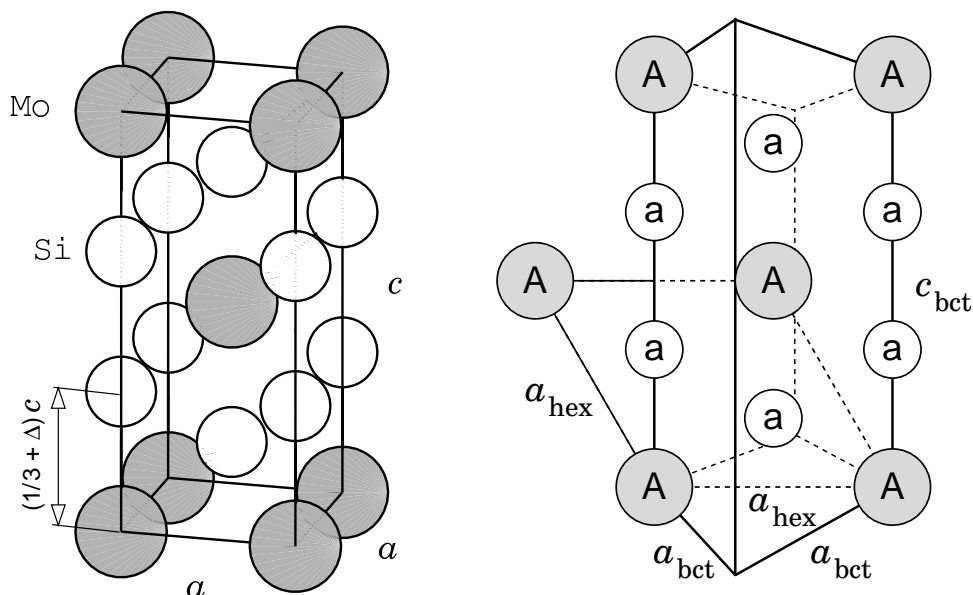
### 4.1. Krystalová struktura disilicidů tranzitivních kovů

Při modelování strukturní transformace např.  $\text{MoSi}_2$  ze základní struktury  $\text{C11}_b$  do alternativních struktur C40 nebo C54 hledáme podobnost mezi těmito strukturami. Jejich popis včetně poloh atomů v nich poskytuje tabulka 4.1.

Tabulka 4.1: Polohy atomů tranzitivního kovu (TM) a křemíku (Si) ve strukturách  $\text{C11}_b$ , C40 a C54 [60, 100].  $\Delta$  je vnitřní strukturní parametr.

struktura prost. grupa	$\text{C11}_b$ I4/mmm (139)	C40 P6 <sub>2</sub> 22 (180)	C54 Fddd (70)
TM	2a 0, 0, 0	3d 1/2, 0, 1/2	8a 0, 0, 0
Si	4e 0, 0, 1/3+ $\Delta$	6j 1/6- $\Delta$ , 1/3-2 $\Delta$ , 1/2	16e 1/3+ $\Delta$ , 0, 0

Na první pohled zastírá podobnost struktur  $\text{C11}_b$ , C40 a C54 skutečnost, že jsou všechny tři popsány v rámci jiné elementární buňky. Elementární buňka struktury  $\text{C11}_b$   $\text{MoSi}_2$  je prostorově centrovaná tetragonální (bct) s mřížkovými parametry  $a = 3,2056 \text{ \AA}$  a  $c = 7,8450 \text{ \AA}$ . Znázorněná je na obr. 4.1 vlevo a popisuje ji tabulka 4.1. Parametr posunu křemíkových atomů  $\Delta$  z poloh (0, 0, 1/3) je pro  $\text{MoSi}_2$  velmi malý,

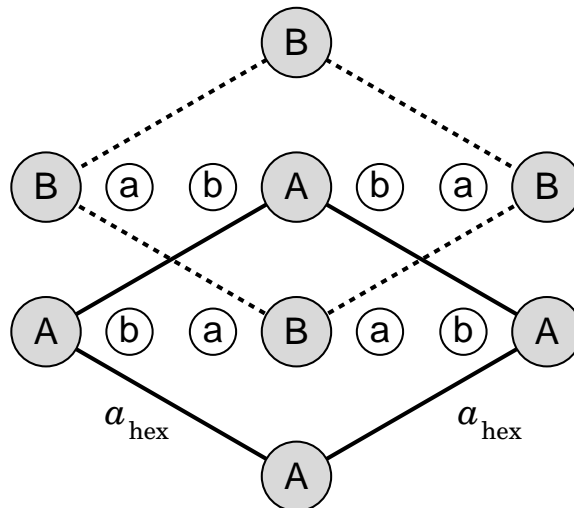


Obrázek 4.1: Základní struktura  $\text{MoSi}_2$  je  $\text{C11}_b$  (vlevo). Její Pearsonův symbol je tI6. Má elementární buňku tetragonální prostorově centrovanou s mřížkovými parametry  $a = 3,2056 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,8450 \text{ \AA}$  [60]. Nepatrnou uniaxiální deformací struktury  $\text{C11}_b$  ve směru [001] můžeme dosáhnout toho, aby byl poměr hran elementární mřížky roven  $c/a = \sqrt{6}$ , jako je tomu v *ideální* struktuře  $\text{C11}_b$  (vpravo). V ní mají roviny (110) hexagonální symetrii  $p6mm$ . Atom A v této rovině označuje atom molybdenu, atom a pak atom křemíku.



#### 4. TRANSFORMACE STRUKTURY DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ

$\Delta = 0,00195$  [60]. Zároveň je poměr mřížkových konstant  $c/a$  jen o 0,1 % menší než ideální hodnota  $\sqrt{6}$ . Při  $c/a = \sqrt{6}$  mají roviny (001) (obr. 4.1 vpravo) šestičetnou symetrii  $p6mm$  a celá struktura se dá popsat také v rámci hexagonální buňky, kde  $a_{\text{hex}} = c_{\text{hex}} = a\sqrt{2}$ . Předpokládáme-li přitom také hodnotu parametru  $\Delta = 0$ , jde o ideální strukturu  $C11_b$  (obr. 4.1 vpravo). Původní roviny (110) struktury bct se sta-



Obrázek 4.2: Pohled na ideální strukturu  $C11_b$  ze směru  $[110]$ . Vrstvení rovin (110) v této struktuře je typu AB. Tučnými čarami je vyznačena hexagonální elementární buňka. Její hrany jsou  $a$  a  $c = a$ . Hrana  $c$  je kolmá k rovině obrázku. Polohy křemíkových i molybdenových atomů v rámci elementární hexagonální buňky udává tabulka 4.2.

nou rovinami typu (0001) v hexagonální struktuře. Hexagonální struktura je popsána v rámci hexagonální elementární buňky. Jejich vrstvení je typu AB a je uvedeno na obr. 4.2. Atomy molybdenu v rovině (110) jsou na obr. 4.2 označeny jako A, atomy křemíku pak jako a. Alternativní popis poloh atomů ideální struktury  $C11_b$  v rámci hexagonální elementární buňky uvádí tabulka 4.2.

Tabulka 4.2: Polohy atomů ideální struktury  $C11_b$  v rámci hexagonální elementární buňky (obr. 4.2). Písmena A resp. a označují atomy Mo resp. Si v rovině A. Podobně písmena B resp. b označují atomy Mo resp. Si v rovině B.

atom	x	y	z
A	0	0	0
a	1/3	2/3	0
	2/3	1/3	0
B	1/2	1/2	1/2
b	1/6	5/6	1/2
	5/6	1/6	1/2

Strukturu  $C40 \text{ CrSi}_2$  (obr. 4.3 vlevo) můžeme také popsat v rámci hexagonální elementární buňky. Její hrany jsou  $a = 4,4283 \text{ \AA}$  a  $c = 6,3681 \text{ \AA}$ . Parametr posunu křemíkových atomů z jejich ideálních poloh  $\Delta$  je i pro  $\text{CrSi}_2$  velmi malý ( $\Delta = 0,00089$ ) [60].

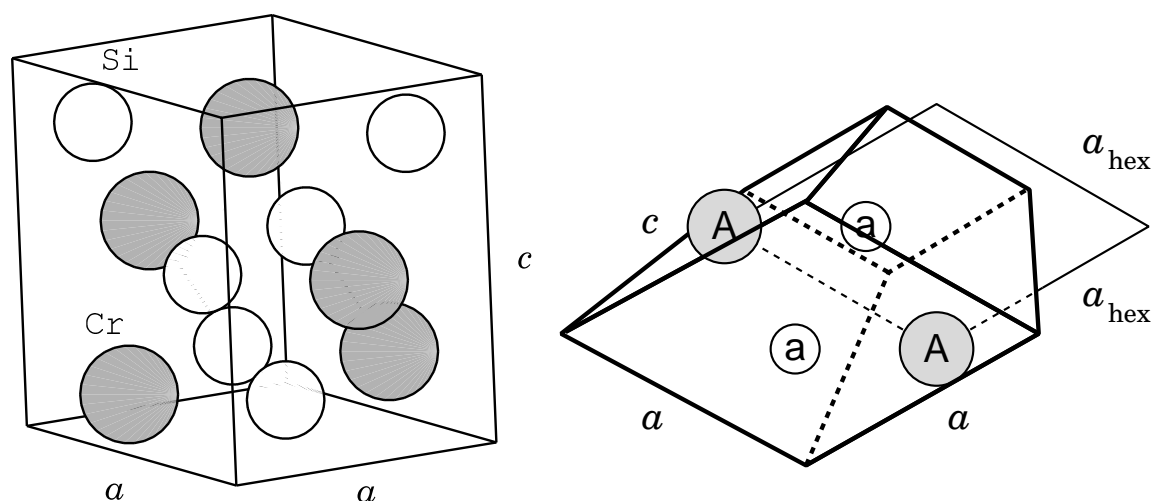
#### 4.1. KRYSTALOVÁ STRUKTURA DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ

Vrstvení rovin (0001) struktury C40 je typu ABC. Na ideální strukturu C11<sub>b</sub> i strukturu C40 můžeme pohlížet pouze jako na různé typy vrstvení atomových rovin s hexagonální symetrií p6mm. Pokud je ideální i struktura C40, jsou její atomové roviny (0001) totožné s atomovými rovinami (110) ideální struktury C11<sub>b</sub>. Strukturu C40 považujeme za ideální při splnění dvou podmínek:

- parametr  $\Delta$  je nulový
- poměr vzdáleností mezi rovinami (0001) (tj.  $c/3$ ) a hranou  $a$  hexagonální buňky je stejný jako u ideální struktury C11<sub>b</sub>.

Protože vrstvení rovin (0001) ve struktuře C40 je typu ABC a vrstvení rovin (110) ve struktuře C11<sub>b</sub> je typu AB, měla by mít *ideální* struktura C40 poměr hran elementární buňky  $c/a = 3/2$ . Skutečný poměr pro strukturu CrSi<sub>2</sub> je 1,438.

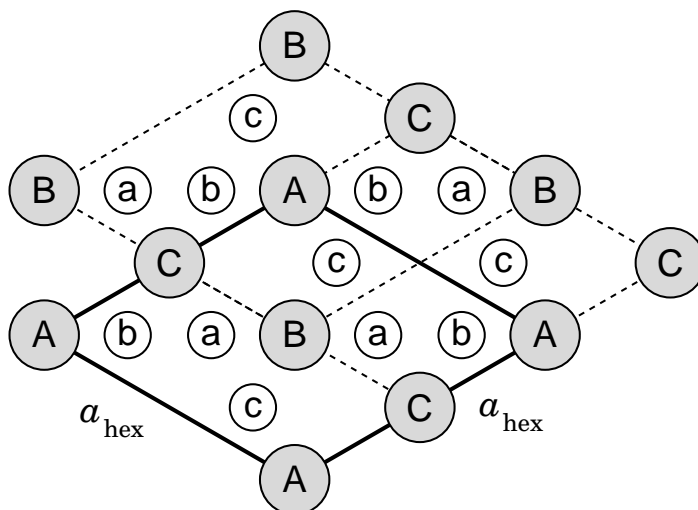
*Ideální* struktura C40 je znázorněna na obr. 4.3 vpravo. Aby byly polohy atomů v hexagonální buňce kompatibilní s polohami atomů v ideální struktuře C11<sub>b</sub>, je třeba posunout elementární hexagonální buňku o vektor  $(1/2, 0, 1/6)$  vyjádřený v bázi původní elementární hexagonální buňky. Ideální struktura C40 má pak vrstvení rovin (0001) typu ABC (obr. 4.4) a polohy atomů se v nové (posunuté) hexagonální elementární buňce dají vyjádřit tak, jak ukazuje tabulka 4.3.



Obrázek 4.3: Základní struktura CrSi<sub>2</sub> je C40 (vlevo). Její Pearsonův symbol je hP9 a její elementární buňka je hexagonální s mřížkovými parametry  $a = 4,42831 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,36809 \text{ \AA}$  [60]. Uniaxiální deformací struktury C40 ve směru [0001] můžeme dosáhnout toho, aby byl poměr hran elementární buňky  $c/a$  roven  $3/2$ , jako je tomu v *ideální* struktuře C40 (vpravo). V ideální struktuře C40 je poměr vzdáleností rovin (0001) k hraně  $a$  hexagonální elementární buňky stejný, jaký je v ideální struktuře C11<sub>b</sub>. Atom A v rovině (0001) ideální struktury C40 označuje atom chromu, atom a pak atom křemíku. Kvůli konzistenci s popisem předchozí ideální struktury C11<sub>b</sub> použijeme k popisu ideální struktury C40 hexagonální buňku s mřížkovými parametry  $a_{\text{hex}} = a$ ,  $c_{\text{hex}} = c$ , která je vůči původní hexagonální buňce posunuta o vektor  $(a/2, 0, c/6)$ .

Poslední uvažovaná struktura C54 je základní strukturou TiSi<sub>2</sub> (obr. 4.5 nahoře). Její elementární buňka je ortorombická s mřížkovými parametry  $a = 8,2680 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,8002 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,5522 \text{ \AA}$ . Parametr posunu křemíkových atomů  $\Delta$  z jejich ideálních poloh dosahuje hodnoty 0,00339 [60]. Vrstvení rovin (100) struktury C54 je typu ADBC. *Ideální* struktura C54 je kompatibilní s ideálními strukturami C11<sub>b</sub> i C40. Jde jen o různé typy vrstvení totožných atomových rovin. Strukturu C54 považujeme za ideální tehdy, když

#### 4. TRANSFORMACE STRUKTURY DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ



Obrázek 4.4: Pohled na ideální strukturu C40 CrSi<sub>2</sub> ze směru [0001]. Struktura má vrstvení rovin typu ABC. Tučnými čarami je vyznačena hexagonální elementární buňka. Její hrany jsou  $a$  a  $c = \frac{3}{2}a$ . Hrana  $c$  je kolmá k rovině obrázku. Polohy křemíkových i chromových atomů v rámci elementární hexagonální buňky udává tabulka 4.3.

- parametr  $\Delta$  je roven 0,
- poměr mřížkových parametrů  $a/b$  je takový, že roviny (100) mají šestičetnou symetrii  $p6mm$  a
- poměr vzdálenosti mezi rovinami (100) k hraně  $b$  ortorombické elementární buňky je stejný jako poměr vzdálenosti rovin (0001) k hraně  $a$  elementární hexagonální buňky v ideální struktuře C40.

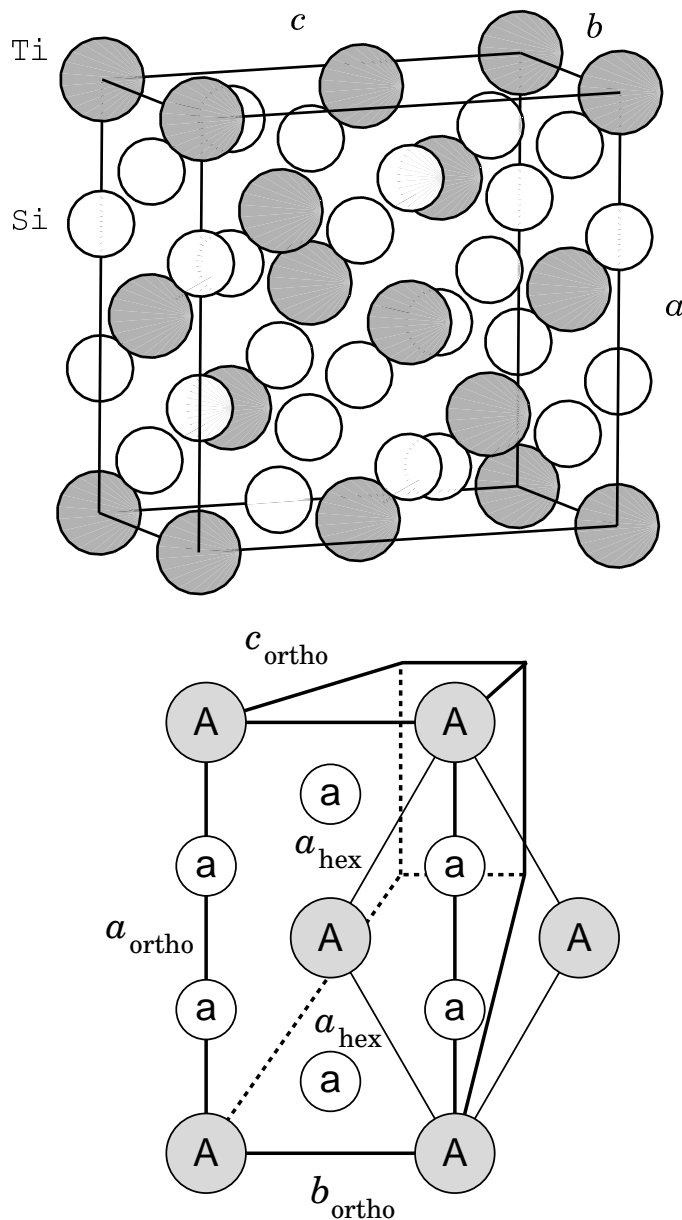
Pro splnění druhé podmínky je třeba, aby byl poměr  $a/b$  mřížkových parametrů struktury C54 roven  $a/b = \sqrt{3}$ . Potom budou mít roviny (100) symetrii  $p6mm$  (obr. 4.5 dole). Skutečný poměr mřížkových parametrů  $a/b$  pro TiSi<sub>2</sub> je asi o 0,56 % menší než ideální hodnota  $\sqrt{3}$ . Je-li poměr hran ortorombické buňky  $a/b = \sqrt{3}$ , potom se dá struktura C54 alternativně popsat pomocí hexagonální elementární buňky o hranách  $a_{\text{hex}} = b$ ,  $c_{\text{hex}} = c$ . Původní roviny (100) ortorombické struktury se stanou rovinami (0001) hexagonální struktury.

Tabulka 4.3: Polohy atomů ideální struktury C40 vyjádřené v rámci hexagonální elementární buňky (obr. 4.4). Písmena A resp. a označují atomy Cr resp. Si v rovině A. Podobně písmena B resp. b označují atomy Cr resp. Si v rovině B a písmena C resp. c označují atomy Cr resp. Si v rovině C.

atom	x	y	z
A	0	0	0
a	1/3	2/3	0
	2/3	1/3	0
B	1/2	1/2	1/3
b	1/6	5/6	1/3
	5/6	1/6	1/3
C	1/2	0	2/3
c	1/6	1/3	2/3
	5/6	2/3	2/3

#### 4.1. KRYSTALOVÁ STRUKTURA DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ

Vrstvení rovin (100) ve struktuře C54 je typu ADBC [101]. Aby byl poměr vzdáleností mezi rovinami (100) a hrany  $b$  elementární buňky stejný jako u ideálních struktur C40 a C11<sub>b</sub>, musí být poměr mřížkových parametrů roven  $c/b = 2$ . Taková *ideální* struktura C54 je znázorněna na obr. 4.5 dole. Má hexagonální elementární buňku. Polohy atomů v rámci této buňky jsou uvedeny v tabulce 4.4.

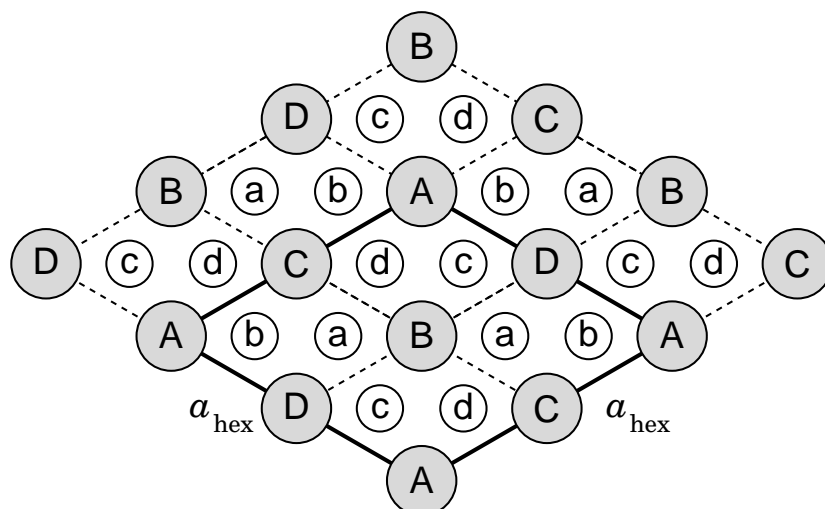


Obrázek 4.5: Základní strukturou TiSi<sub>2</sub> je C54 (nahore). Její Pearsonův symbol je oF24 a její elementární buňka je ortorombická s mřížkovými parametry  $a = 8,26803 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,80021 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,8450 \text{ \AA}$  [60]. Malou uniaxiální deformací této struktury ve směru [001] můžeme dosáhnout toho, aby byl poměr hran elementární buňky  $a/b$  roven  $\sqrt{3}$ . Pak budou mít roviny (100) hexagonální symetrii p6mm. Je-li navíc poměr hran ortorombické elementární buňky  $c/b = 2$ , jde o *ideální* strukturu C54 (dole). Ideální struktura C54 může být alternativně popsána i v rámci elementární hexagonální buňky o hranách  $a_{\text{hex}} = b$ ,  $c_{\text{hex}} = c$ . Poměr vzdáleností rovin (100) ke hraně  $a$  elementární hexagonální buňky je u ideální struktury C54 stejný, jako u ostatních ideálních struktur C40 a C11<sub>b</sub>. Atom A v této rovině označuje atom titanu, atom a pak atom křemíku.

#### 4. TRANSFORMACE STRUKTURY DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ

Tabulka 4.4: Polohy atomů ideální struktury C54 vyjádřené v rámci hexagonální elementární buňky (obr. 4.6). Písmena A resp. a označují atomy Ti resp. Si v rovině A. Podobně písmena D resp. d označují atomy Ti resp. Si v rovině D, atd.

atom	x	y	z
A	0	0	0
a	1/3	2/3	0
	2/3	1/3	0
D	0	1/2	1/4
d	1/3	1/6	1/4
	2/3	5/6	1/4
B	1/2	1/2	2/4
b	1/6	5/6	2/4
	5/6	1/6	2/4
C	1/2	0	3/4
c	1/6	1/3	3/4
	5/6	2/3	3/4



Obrázek 4.6: Pohled na ideální strukturu C54  $\text{TiSi}_2$  ze směru  $[100]$ . Vrstvení rovin  $(100)$  v této struktuře je typu ADBC. Tučnými čarami je vyznačena hexagonální elementární buňka. Její hrany jsou  $a$  a  $c = 2a$ . Hrana  $c$  je kolmá k rovině obrázku. Polohy křemíkových i titanových atomů v rámci elementární hexagonální buňky udává tabulka 4.4.

Skutečná struktura  $\text{C11}_b \text{MoSi}_2$  je svým tvarem a polohou atomů velmi blízko ideální struktuře  $\text{C11}_b$ . Rozdíl celkové energie mezi ideální a skutečnou experimentálně pozorovanou strukturou  $\text{MoSi}_2$  je proto velmi malý. Ideální struktura  $\text{C11}_b \text{MoSi}_2$  se od skutečné struktury  $\text{C11}_b$  liší o něco větší vzdáleností rovin  $(110)$ . To odpovídá většímu poměru mřížkových parametrů ideální struktury  $\text{MoSi}_2$   $c/a$  o 0,1 % oproti skutečné struktuře  $\text{C11}_b$ . Zvětšením tohoto poměru  $c/a$  vzroste celková energie struktury  $\text{C11}_b$  o 0,041 meV/f.u. (GGA) resp. 0,177 meV/f.u. (LDA). Ještě větší měrou přispívá ke zvýšení celkové energie ideální struktury  $\text{C11}_b$  oproti skutečné struktuře  $\text{C11}_b \text{MoSi}_2$  vychýlení křemíkových atomů v  $\text{MoSi}_2$  z jejich původních poloh  $(0, 0, 1/3 + \Delta)$  do ideálních poloh  $(0, 0, 1/3)$  (tabulka 4.1): 2,993 meV/f.u. (GGA) resp. 6,041 meV/f.u. (LDA).

U  $\text{VSi}_2$  je rozdíl mezi ideální a skutečnou strukturou  $\text{C40}$  větší. Malé vychýlení křemíkových atomů  $\text{VSi}_2$  z jejich skutečných poloh  $(1/6 - \Delta, 1/3 - 2\Delta, 1/2)$  do ideálních

#### 4.1. KRYSTALOVÁ STRUKTURA DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ

poloh (1/6, 1/3, 1/2) (tabulka 4.1) zvýší celkovou energii struktury C40 o 14,38 meV/f.u. (GGA) resp. o 11,33 meV/f.u. (LDA). Konečný rozdíl energie mezi ideální a skutečnou strukturou C40 VSi<sub>2</sub> je však o dost vyšší: 0,141 eV/f.u. (GGA) resp. 0,140 eV/f.u. (LDA). Celková energie ideální struktury C40 je totiž vyšší hlavně v důsledku zvětšení vzdálenosti rovin (0001), a to o 0,126 eV/f.u. (GGA) resp. 0,129 eV/f.u. (LDA) vzhledem k energii skutečné struktury C40 VSi<sub>2</sub>. Takové změny mezirovinové vzdálenosti skutečné struktury C40 by šlo dosáhnout například její uniaxiální deformací ve směru [0001]; tím se poměr hran  $c/a$  hexagonální elementární buňky zvýší o 7,06 % ze skutečného poměru  $c/a = 1,394$  na ideální poměr  $c/a = 1,5$ .

I skutečná struktura C54 TiSi<sub>2</sub> má svým tvarem a polohou atomů v ortorombické buňce velmi blízko k symetrii p6mm rovin (100). Ideální struktura C54 se od skutečné struktury C54 TiSi<sub>2</sub> liší ve třech ohledech:

- Malým vychýlením křemíkových atomů z jejich skutečných poloh (1/3+ $\Delta$ , 0, 0) (tabulka 4.1) do ideálních poloh (1/3, 0, 0). Toto vychýlení způsobí zvýšení celkové energie struktury C54 o 5,803 meV/f.u. (LDA).
- Odlišným poměrem mřížkových parametrů  $a/b$  ortorombické buňky. Skutečný poměr hran ortorombické buňky TiSi<sub>2</sub>  $a/b = 1,7224$  je jen o 0,555 % nižší než ideální hodnota  $a/b = \sqrt{3} = 1,7321$ . Struktura C54 s poměrem  $a/b = \sqrt{3}$  by už měla šestičetnou symetrii p6mm rovin (100).
- Oproti ideální struktuře C54 má skutečná struktura TiSi<sub>2</sub> menší vzdálenost mezi rovinami (100). Skutečný poměr hran ortorombické buňky  $c/b = 1,782$  je asi o 10,92 % menší než poměr  $c/b = 2,0$  u ideální struktury C54. Změna poměrů  $a/b$  a  $c/b$  hran ortorombické buňky způsobí další a podstatný nárůst energie ideální struktury C54 oproti skutečné struktuře C54 TiSi<sub>2</sub>: 0,325 eV/f.u. (GGA) resp. 0,332 eV/f.u. (LDA). Konečný rozdíl celkové energie mezi ideální a skutečnou strukturou C54 TiSi<sub>2</sub> je tedy 0,331 eV/f.u. (GGA) resp. 0,335 eV/f.u. (LDA).

Mřížkové parametry ideálních struktur C11<sub>b</sub>, C40 a C54 jsou uvedeny v [5] a v tabulce 4.5. Velikosti a poměr hran tetragonální, hexagonální a ortorombické elementární buňky jsou zde voleny tak, aby se experimentální atomový objem  $V_{\text{at}}$  skutečné a ideální struktury nelišil. Tabulka 4.5 uvádí také objem na atom pro MoSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub> a TiSi<sub>2</sub> a vzdálenost nejbližších sousedů  $d_{\text{NN}}$  v jejich ideálních základních strukturách.

Tabulka 4.5: Vlevo: poměr mřížkových parametrů ke vzdálenosti nejbližších sousedů  $d_{\text{NN}}$  pro ideální struktury C11<sub>b</sub>, C40 a C54 [5]. Vzdálenost nejbližších sousedů  $d_{\text{NN}}$  souvisí s atomovým objemem  $V_{\text{at}}$  vztahem  $d_{\text{NN}} = \sqrt[3]{(4/3)V_{\text{at}}}$ . Vpravo: Objem na atom (v Å<sup>3</sup>/atom) a vzdálenost nejbližších sousedů (v Å) v ideální struktuře pro dále studované disilicidy.

struktura	$a/d_{\text{NN}}$	$b/d_{\text{NN}}$	$c/d_{\text{NN}}$	MoSi <sub>2</sub>	CrSi <sub>2</sub>	VSi <sub>2</sub>	TiSi <sub>2</sub>
C11 <sub>b</sub>	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	3	$V_{\text{at}}$ 13,436	12,016	12,825	14,143
C40	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\frac{3\sqrt{3}}{2}$	$d_{\text{NN}}$ 2,617	2,521	2,576	2,662
C54	3	$\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$				

## 4.2. Získané výsledky a jejich diskuse

### 4.2.1. Transformační dráhy mezi základními strukturami disilicidů

Kvantově mechanické modelování změn krystalické struktury  $\text{MoSi}_2$  má za cíl přinést další informace o charakteru vazeb mezi jeho atomy. Energiové profily během transformace struktury můžeme spočítat jak metodou FLAPW, tak i pomocí semiempirických meziatomových potenciálů typu Bond Order. Porovnání těchto energiových profilů pak umožňuje další zpřesnění nastavitelných parametrů v potenciálech BOP.

V této části navrhujeme transformační dráhy mezi ideálními strukturami disilicidů tranzitivních kovů a podrobně diskutujeme profily totální energie podél těchto drah pro  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$  a  $\text{TiSi}_2$ . Část níže uvedených výsledků pro  $\text{MoSi}_2$  již byla prezentována v pracích [102, 103].

Jak bylo již řečeno v části 4.1, na všechny tři ideální struktury  $\text{C11}_b$ ,  $\text{C40}$  a  $\text{C54}$  lze nahlížet jako na různé typy vrstvení totožných atomových rovin s šestičetnou symetrií  $p6mm$ . Toho si všimly už předchozí práce [5, 71, 80, 101, 104]. Každou ideální strukturu lze popsat v rámci hexagonální elementární buňky s hranami  $a$ ,  $c$ . U ideální  $\text{C11}_b$  je  $c = a$ , u  $\text{C40}$   $c = \frac{3}{2}a$  a u  $\text{C54}$   $c = 2a$ . Z obrázku 4.4 se dá například nahlédnout, že ideální struktura  $\text{C40}$  se může přeměnit na ideální strukturu  $\text{C11}_b$ , tím, že do ní zavedeme periodicky se opakující vrstevné chyby. Je-li výchozí vrstvení rovin (0001) v ideální struktuře  $\text{C40}$  ABCABC, pak periodicky se opakující vrstevné chyby těchto rovin ji mohou změnit na ideální strukturu  $\text{C11}_b$  s vrstvením rovin (110) typu ABABAB. Na popis takové strukturní transformace je potřeba hexagonální buňka s hranami  $a$ ,  $c = 3a$ .

Podobně může přejít ideální struktura  $\text{C40}$  v ideální strukturu  $\text{C54}$ , když do ní zavedeme vrstevné chyby tak, že se původní vrstvení ABCABCABCABC rovin (0001) změní na vrstvení typu ADBCADBCADBC rovin (100) ideální struktury  $\text{C54}$ . Tento model transformace struktury si vyžaduje hexagonální elementární buňku o hranách  $a$ ,  $c = 6a$ . Konečně, transformace ideální struktury  $\text{C11}_b$  do ideální struktury  $\text{C54}$  lze dosáhnout zavedením periodicky se opakujících vrstevných chyb původních (110) rovin ideální struktury  $\text{C11}_b$  tak, aby se původní vrstvení ABAB těchto rovin změnilo na vrstvení typu ADBC rovin (100) ideální struktury  $\text{C54}$ . Model této strukturní transformace má opět hexagonální elementární buňku, tentokrát o hranách  $a$ ,  $c = 2a$ .

Vrstevné chyby rovin (0001) můžeme nejnázorněji vložit do výchozí ideální struktury  $\text{C40}$  tak, že tyto roviny vůči sobě posuneme. Každou rovinu (0001) je možné posouvat vůči ostatním postupně jednu po druhé, zatímco zbylé roviny (0001) zůstanou na místě. To je podobné studiu tzv. gamma plochy, kdy se krystal podél určité roviny (zde (0001)) rozpůlí a obě poloviny se vůči sobě posunou ve směru ležícím v rovině řezu [101]. Tak byla například studována gamma plocha pro rovinu (031)  $\text{MoSi}_2$  [105]. Byla přitom i prováděna relaxace (kolmé) vzdálenosti obou polovin krystalu.

Je také možné modelovat posun všech rovin (0001) vůči sobě naráz. Rozhodli jsme se pro tento druhý způsob. Jednak proto, že vrstevné chyby musí být do původní struktury (zde  $\text{C40}$ ) zavedeny periodicky. Avšak i postupné zavádění vrstevných chyb do původní ideální struktury  $\text{C40}$  popsané hexagonální elementární buňkou ve skutečnosti znamená zavádění velkého množství periodicky se opakujících vrstevných chyb do periodicky se opakujícího krystalu. Druhý důvod je ten, že profil celkové energie během transformace struktury postupným posouváním rovin by se skládal z řady menších bariér, které by bylo nutné překonat a jejichž velikost může být odhadnuta z již zkoumaných gamma ploch. Náš model je pouze přibližný, neboť neuvažuje relaxaci mezirovinových vzdáleností. Ty by mohly ve svém důsledku energiovou bariéru mezi jednotlivými strukturami poněkud snížit.

## 4.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

Posuny rovin potřebné k transformaci mezi ideálními strukturami  $C11_b$ , C40 a C54 se dají určit z obr. 4.4, popřípadě z obr. 4.6. Mějme výchozí strukturu C40 popsanou v rámci elementární hexagonální buňky. Posunutí jedné roviny (0001) (např. roviny A) ve směru  $(1/2, 0, 0)$  v bázi hexagonální buňky způsobí, že se původní rovina A (0001) dostane do zákrytu s rovinami C. Posuneme-li takto rovinu B, dostane se do zákrytu s rovinami D. Souhrnně můžeme napsat, že

Posun roviny A ve směru $(1/2, 0, 0)$ ji umístí do zákrytu s rovinami	C.
C	$(1/2, 0, 0)$
B	$(1/2, 0, 0)$
D	$(1/2, 0, 0)$
	A.
	D.
	B.

Posun roviny A ve směru $(0, 1/2, 0)$ ji umístí do zákrytu s rovinami	D.
D	$(0, 1/2, 0)$
B	$(0, 1/2, 0)$
C	$(0, 1/2, 0)$
	A.
	C.
	B.

Posun roviny A ve směru $(1/2, 1/2, 0)$ ji umístí do zákrytu s rovinami B.	
B	$(1/2, 1/2, 0)$
C	$(1/2, 1/2, 0)$
D	$(1/2, 1/2, 0)$
	A.
	D.
	C.

Plynulý posun roviny (0001) ve směru  $(1/2, 0, 0)$  lze popsat jako posun o  $(p/2, 0, 0)$ , kde parametr  $p$  nabývá postupně všech hodnot mezi 0 a 1. Podobně se plynulý posun roviny (0001) ve směru  $(0, 1/2, 0)$  vyjádří jako její posun o  $(0, p/2, 0)$  a její plynulý posun ve směru  $(1/2, 1/2, 0)$  jako posun o  $(p/2, p/2, 0)$ .

### 4.2.1.1. Transformace mezi strukturami $C11_b$ a C40

Plynulé posuny určitých rovin vůči sobě popsané v rámci elementární hexagonální buňky o hranách  $a, c = 3a$  již představují model transformace mezi ideálními strukturami C40 a  $C11_b$ . Kvůli kompatibilitě s dalšími modely transformace uvažujeme při této transformaci jako výchozí ideální strukturu  $C11_b$  a jako výslednou ideální strukturu C40. Přesné polohy atomů v průběhu transformace jsou udány v bázi hexagonální elementární buňky v tabulce 4.6. Výsledné vrstvení rovin (0001) ideální struktury C40 ABCABC vznikne z původního vrstvení ABABAB rovin (110) ideální struktury  $C11_b$  (tabulka 4.6).

Je zajímavé zjistit, jak by se výsledná ideální struktura C40 měnila dále, kdyby se její roviny (0001) po sobě nepřestaly posunovat a pokračovaly by v posunu i pro hodnotu parametru posunu  $p > 1$ . Podobně je užitečné vyšetřit, jak by probíhala transformace, kdyby se původní roviny (110) ideální struktury  $C11_b$  posunovaly *opačným* směrem, než jak bylo v navrženo v modelu. To je případ posunu pro  $p < 0$ . Oba případy jsou popsány v tabulkách 4.7 a 4.8.

Tabulka 4.7 ukazuje, že všechny struktury vzniklé posunem rovin (0001) při transformaci překračující hodnotu posunu  $p = 1$  o kladnou hodnotu  $q$  ( $p = 1 + q$ ) jsou totožné se strukturami popsány posunem rovin při  $p = 1 - q$ . Tabulka 4.8 zase dokumentuje, že všechny struktury vzniklé *opačným* posunem rovin ( $p = -q$ , kde  $q$  je kladné číslo) jsou totožné se strukturami popsány posunem rovin o  $p = +q$ . Znamená to, že profily celkové energie během modelové transformace jsou (jakožto funkce posunu rovin  $p$ ) zrcadlově symetrické podél osy  $p = 0$  i podél osy  $p = 1$ .

Profily celkové energie během transformace z ideální struktury  $C11_b$  do ideální struktury C40 pro  $CrSi_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $VSi_2$  a  $TiSi_2$  jsou znázorněny na obrázcích 4.7 –



#### 4. TRANSFORMACE STRUKTURY DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ

Tabulka 4.6: Polohy atomů (x, y, z) v elementární hexagonální buňce o hranách  $a$ ,  $c = 3a$  v průběhu transformace ideální struktury  $C11_b$  do ideální struktury C40. Původní vrstvení rovin (110) typu AB ideální struktury  $C11_b$  se změní na vrstvení rovin (0001) typu ABC ideální struktury C40.

$C11_b$	$p = 0$			$0 < p < 1$			$p = 1$			C40
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	
A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	A
a	1/3	2/3	0	1/3	2/3	0	1/3	2/3	0	a
a	2/3	1/3	0	2/3	1/3	0	2/3	1/3	0	a
B	1/2	1/2	1/6	1/2	1/2	1/6	1/2	1/2	1/6	B
b	1/6	5/6	1/6	1/6	5/6	1/6	1/6	5/6	1/6	b
b	5/6	1/6	1/6	5/6	1/6	1/6	5/6	1/6	1/6	b
A	0	0	2/6	$0 + p/2$	0	2/2	1/2	0	2/6	C
a	1/3	2/3	2/6	$1/3 + p/2$	2/3	2/6	5/6	2/3	2/6	c
a	2/3	1/3	2/6	$2/3 + p/2$	1/3	2/6	1/6	1/3	2/6	c
B	1/2	1/2	3/6	$1/2 + p/2$	$1/2 + p/2$	3/6	0	0	3/6	A
b	1/6	5/6	3/6	$1/6 + p/2$	$5/6 + p/2$	3/6	2/3	1/3	3/6	a
b	5/6	1/6	3/6	$5/6 + p/2$	$1/6 + p/2$	3/6	1/3	2/3	3/6	a
A	0	0	4/6	$0 + p/2$	$0 + p/2$	4/6	1/2	1/2	4/6	B
a	1/3	2/3	4/6	$1/3 + p/2$	$2/3 + p/2$	4/6	5/6	1/6	4/6	b
a	2/3	1/3	4/6	$2/3 + p/2$	$1/3 + p/2$	4/6	1/6	5/6	4/6	b
B	1/2	1/2	5/6	1/2	$1/2 + p/2$	5/6	1/2	0	5/6	C
b	1/6	5/6	5/6	1/6	$5/6 + p/2$	5/6	1/6	1/3	5/6	c
b	5/6	1/6	5/6	5/6	$1/6 + p/2$	5/6	5/6	2/3	5/6	c

4.10. Rozdíl celkové energie mezi ideálními strukturami  $C11_b$  a C40 činí u  $MoSi_2$  0,099 eV/f.u. (GGA) resp. 0,13 eV/f.u. (LDA). Tyto hodnoty dobře souhlasí s rozdílem celkových energií skutečných struktur 0,11 eV/f.u. (LDA) [80], popř. 0,028 eV/at (tj. 0,084 eV/f.u.). (GGA) [5].

Z profilů celkové energie podél navržené transformační dráhy na obrázcích 4.7 – 4.10 je vidět, že základní strukturou  $MoSi_2$  je skutečně struktura  $C11_b$  a základní strukturou pro  $VSi_2$  je skutečná struktura C40. Skutečná struktura C40  $VSi_2$  má ještě o 0,141 eV/f.u. (GGA) resp. 0,140 eV/f.u. (LDA) nižší energii než ideální struktura C40. Celkovou energii skutečné struktury  $VSi_2$  znázorňuje samostatný bod u  $p = 1$  v obr. 4.9.

Experimentálně ověřenou základní strukturou  $CrSi_2$  je struktura C40. Skutečná struktura C40 má ještě o 0,266 eV/f.u. (LDA) nižší celkovou energii, než ideální struktura C40. Celková energie skutečné struktury C40  $CrSi_2$  je vyznačena samostatným bodem pro  $p = 1$  v obr. 4.7. Protože dosud publikované předchozí výpočty LDA [80] i GGA [5] udávají jako výpočetní základní strukturu  $CrSi_2$  *relaxovanou strukturu*  $C11_b$ , rozhodli jsme se raději zkoumat  $VSi_2$  jako zástupce disilicidů se základní strukturou C40. Rozpor mezi experimentální skutečností a výpočetní předpovědí základní struktury  $C11_b$   $CrSi_2$  může být způsoben tím, že výpočet celkové energie struktury  $CrSi_2$  je prováděn v rámci aproximace statické mřížky, kdy nejsou zahrnuty její tepelné vibrace (fonony).

Výška energiové bariéry mezi ideálními strukturami  $C11_b$  a C40 je 1,70 eV/f.u. (tj. 0,567 eV/atom) pro GGA i LDA. Z této hodnoty aktivační energie nutné pro posun rovin (110)  $C11_b$  struktury se dá zhruba odhadnout teplota, při které je navrhovaná transformace možná. Přibližný vztah  $E = k_B T$ , kde  $E$  je celková energie na atom, udává  $T = 6567$  K. To je příliš vysoká teplota, daleko převyšující teplotu tavení  $MoSi_2$

## 4.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

Tabulka 4.7: Pokud posun původních rovin (110) ideální struktury  $C11_b$  pokračuje i poté, co se stanou rovinami (0001) ideální struktury C40, jde o posun těchto rovin o parametr  $p = 1 + q$  ( $q$  je kladné číslo). Polohy atomů v takto popsané struktuře jsou uvedeny v levém sloupci. Ukazuje se však, že tato struktura je stejná jako struktura s rovinami posunutými o  $p = 1 - q$  (pravý sloupec). Polohy všech atomů v obou strukturách příslušných  $p = 1 - q$  a  $p = 1 + q$  jsou totiž vůči sobě pouze posunuty o konstantní vektor  $(-q/2, -q/2, 3/6)$  v bázi hexagonální elementární buňky. Pro přehlednost jsou ekvivalentní polohy atomů v obou strukturách  $p = 1 + q$  i  $p = 1 - q$  uvedeny vždy na stejném řádku.

$p = 1 + q$			$p = 1 - q$		
x	y	z	x	y	z
0	0	0	$0 - q/2$	$0 - q/2$	$3/6$
$1/3$	$2/3$	0	$1/3 - q/2$	$2/3 - q/2$	$3/6$
$2/3$	$1/3$	0	$2/3 - q/2$	$1/3 - q/2$	$3/6$
$1/2$	$1/2$	$1/6$	$1/2 - q/2$	$1/2 - q/2$	$4/6$
$1/6$	$5/6$	$1/6$	$1/6 - q/2$	$5/6 - q/2$	$4/6$
$5/6$	$1/6$	$1/6$	$5/6 - q/2$	$1/6 - q/2$	$4/6$
$1/2 + q/2$	0	$2/6$	$1/2$	$0 - q/2$	$5/6$
$5/6 + q/2$	$2/3$	$2/6$	$5/6$	$2/3 - q/2$	$5/6$
$1/6 + q/2$	$1/3$	$2/6$	$1/6$	$1/3 - q/2$	$5/6$
$0 + q/2$	$0 + q/2$	$3/6$	0	0	0
$2/3 + q/2$	$1/3 + q/2$	$3/6$	$2/3$	$1/3$	0
$1/3 + q/2$	$2/3 + q/2$	$3/6$	$1/3$	$2/3$	0
$1/2 + q/2$	$1/2 + q/2$	$4/6$	$1/2$	$1/2$	$1/6$
$5/6 + q/2$	$1/6 + q/2$	$4/6$	$5/6$	$1/6$	$1/6$
$1/6 + q/2$	$5/6 + q/2$	$4/6$	$1/6$	$5/6$	$1/6$
$1/2$	$0 + q/2$	$5/6$	$1/2 - q/2$	0	$2/6$
$1/6$	$1/3 + q/2$	$5/6$	$1/6 - q/2$	$1/3$	$2/6$
$5/6$	$2/3 + q/2$	$5/6$	$5/6 - q/2$	$2/3$	$2/6$

(2030 °C) [106]. Výška energiové bariéry při přechodu od ideální struktury  $C11_b$  k ideální struktuře C40 pro  $VSi_2$ ,  $CrSi_2$  a  $TiSi_2$  je poněkud nižší (1,37 eV/f.u. pro  $VSi_2$ , 1,54 eV/f.u. pro  $CrSi_2$  a 1,15 eV/f.u. pro  $TiSi_2$ ). I tyto bariéry jsou však příliš vysoké na to, aby se mohla transformace uskutečnit navrhovaným posunem rovin (110) struktury  $C11_b$ .

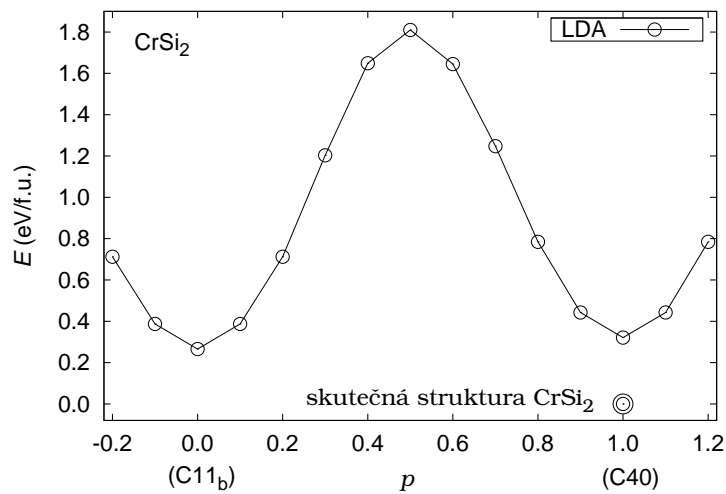
Je zřejmé, že během navržené transformace mezi ideálními strukturami  $C11_b$  a C40 dochází k příliš těsnému přiblížení atomů. Výška bariér by se mohla o něco snížit, pokud bychom dovolili relaxovat atomový objem a vzdálenost těchto rovin. Už nyní je ale vidět, proč je v přírodě stabilizována struktura C40  $CrSi_2$ . Při samotné krystalizaci  $CrSi_2$  z taveniny zřejmě stabilizuje strukturu C40 entropie její mřížky [5]. Ze znalosti profilu celkové energie podél transformační dráhy  $CrSi_2$  lze také vidět, že jakmile už jednou atomy Cr a Si zaujmou své polohy ve struktuře C40, nemůže se tato struktura změnit na (energiově výhodnější) strukturu  $C11_b$ . Aktivační energie takové přeměny (1,49 eV/f.u.) je nedosažitelně vysoká.

#### 4. TRANSFORMACE STRUKTURY DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ

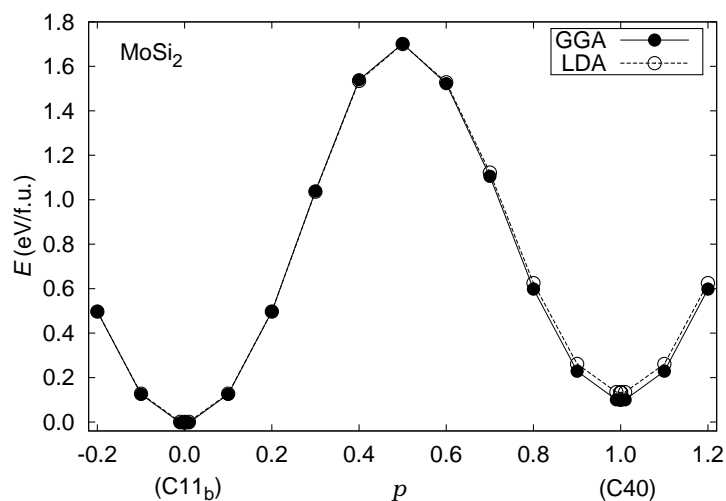
Tabulka 4.8: Pokud se bude každá rovina (110) ideální struktury  $C11_b$  posunovat *opačným* směrem, než jak je navrženo v modelu transformace mezi ní a ideální strukturou C40, jde o posun těchto rovin o parametr  $p = -q$  ( $q$  je kladné číslo). Polohy atomů v takto popsané struktuře jsou uvedeny v levém sloupci. Ukazuje se však, že tato struktura je stejná jako struktura s rovinami posunutými o  $p = +q$  (pravý sloupec). Polohy *všech* atomů v obou strukturách příslušných  $p = -q$  a  $p = +q$  jsou totiž vůči sobě pouze posunuty o konstantní vektor ( $1/2 + q/2, 1/2 + q/2, 3/6$ ) v bázi hexagonální elementární buňky. Pro přehlednost jsou ekvivalentní polohy atomů ve strukturách s rovinami posunutými o  $p = -q$  a  $p = +q$  uvedeny vždy na stejném řádku.

$p = -q$			$p = +q$		
x	y	z	x	y	z
0	0	0	$1/2 + q/2$	$1/2 + q/2$	$3/6$
$1/3$	$2/3$	0	$5/6 + q/2$	$1/6 + q/2$	$3/6$
$2/3$	$1/3$	0	$1/6 + q/2$	$5/6 + q/2$	$3/6$
$1/2$	$1/2$	$1/6$	$0 + q/2$	$0 + q/2$	$4/6$
$1/6$	$5/6$	$1/6$	$2/3 + q/2$	$1/3 + q/2$	$4/6$
$5/6$	$1/6$	$1/6$	$1/3 + q/2$	$2/3 + q/2$	$4/6$
$0 - q/2$	0	$2/6$	$1/2$	$1/2 + q/2$	$5/6$
$1/3 - q/2$	$2/3$	$2/6$	$5/6$	$1/6 + q/2$	$5/6$
$2/3 - q/2$	$1/3$	$2/6$	$1/6$	$5/6 + q/2$	$5/6$
$1/2 - q/2$	$1/2 - q/2$	$3/6$	0	0	0
$1/6 - q/2$	$5/6 - q/2$	$3/6$	$2/3$	$1/3$	0
$5/6 - q/2$	$1/6 - q/2$	$3/6$	$1/3$	$2/3$	0
$0 - q/2$	$0 - q/2$	$4/6$	$1/2$	$1/2$	$1/6$
$1/3 - q/2$	$2/3 - q/2$	$4/6$	$5/6$	$1/6$	$1/6$
$2/3 - q/2$	$1/3 - q/2$	$4/6$	$1/6$	$5/6$	$1/6$
$1/2$	$1/2 - q/2$	$5/6$	$0 + q/2$	0	$2/6$
$1/6$	$5/6 - q/2$	$5/6$	$2/3 + q/2$	$1/3$	$2/6$
$5/6$	$1/6 - q/2$	$5/6$	$1/3 + q/2$	$2/3$	$2/6$

## 4.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

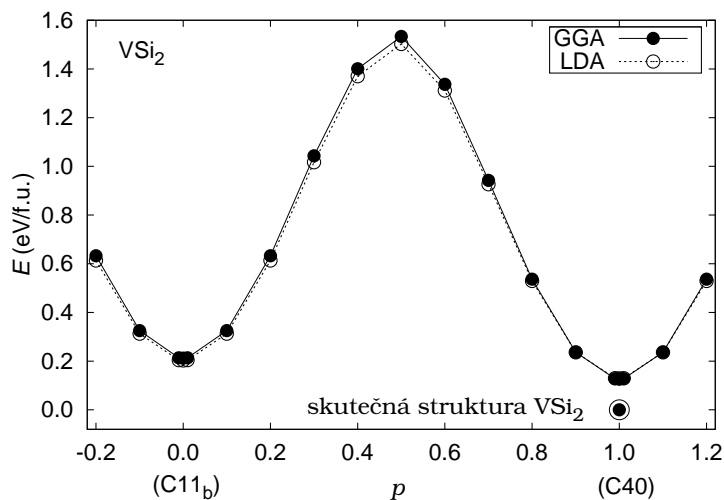


Obrázek 4.7: Profil celkové energie podél transformační dráhy z ideální struktury C11<sub>b</sub> ( $p = 0$ ) do ideální struktury C40 ( $p = 1$ ) pro CrSi<sub>2</sub>. Celková energie je dána v jednotkách eV/f.u., kde f.u. je formula unit (1 atom tranzitivního kovu a dva atomy křemíku). Skutečná struktura C40 CrSi<sub>2</sub> má oproti ideální struktuře C40 menší vzdálenost rovin (0001). Tato relaxace mezirovinné vzdálenosti sníží celkovou energii skutečné struktury CrSi<sub>2</sub> oproti ideální o 0,266 eV/f.u. (LDA). Malý posuv křemíkových atomů o parametr  $\Delta$  (tabulka 4.1) v našich výpočtech zanedbatelně zvýší (oproti očekávání) celkovou energii struktury C40 CrSi<sub>2</sub> o 0,517 meV/f.u. (LDA). Celkový rozdíl energie skutečné a ideální struktury C40 CrSi<sub>2</sub> je pak 0,1408 eV/f.u. (GGA) resp. 0,1403 eV/f.u. Data pro GGA již nejsou zahrnuta. V dalším jsme totiž raději uvažovali o VS<sub>2</sub> jako o vzorovém disilicidu se základní strukturou C40.

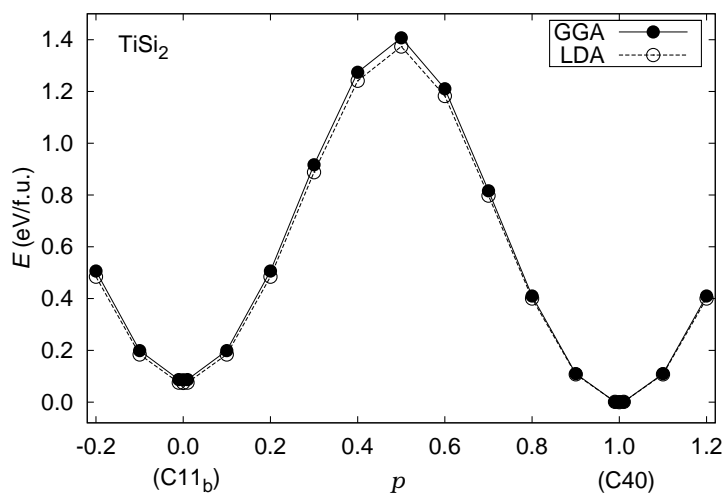


Obrázek 4.8: Profil celkové energie MoSi<sub>2</sub> (v jednotkách eV/f.u.) během transformace z ideální struktury C11<sub>b</sub> ( $p = 0$ ) do ideální struktury C40 ( $p = 1$ ) pro MoSi<sub>2</sub>. Skutečná struktura C11<sub>b</sub> MoSi<sub>2</sub> je velmi blízká ideální struktuře C11<sub>b</sub>, a proto je rozdíl celkové energie skutečné a ideální struktury C11<sub>b</sub> v grafu nerozlišitelný: 3,034 meV/f.u. (GGA) resp. 6,218 meV/f.u. (LDA).

#### 4. TRANSFORMACE STRUKTURY DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ



Obrázek 4.9: Profil celkové energie (v jednotkách eV/f.u.) podél transformační dráhy z ideální struktury C11<sub>b</sub> ( $p = 0$ ) do ideální struktury C40 ( $p = 1$ ) pro VSi<sub>2</sub>. Skutečná struktura C40 VSi<sub>2</sub> má oproti ideální struktuře C40 menší vzdálenost rovin (0001). Tato relaxace mezirovinové vzdálenosti snižuje celkovou energii skutečné struktury VSi<sub>2</sub> oproti ideální o 0,126 eV/f.u. (GGA), resp. o 0,129 eV/f.u. (LDA). Malý posuv křemíkových atomů o parametr  $\Delta$  (tabulka 4.1) pak ještě poněkud snižuje celkovou energii struktury C40 VSi<sub>2</sub> o 14,38 meV/f.u. (GGA) resp. 11,33 meV/f.u. (LDA). Celkový rozdíl energie skutečné a ideální struktury C40 VSi<sub>2</sub> je pak 0,141 eV/f.u. (GGA) resp. 0,140 eV/f.u. (LDA).



Obrázek 4.10: Profil celkové energie (v jednotkách eV/f.u.) podél transformační dráhy z ideální struktury C11<sub>b</sub> ( $p = 0$ ) do ideální struktury C40 ( $p = 1$ ) pro TiSi<sub>2</sub>. Skutečnou strukturou TiSi<sub>2</sub> je C54.

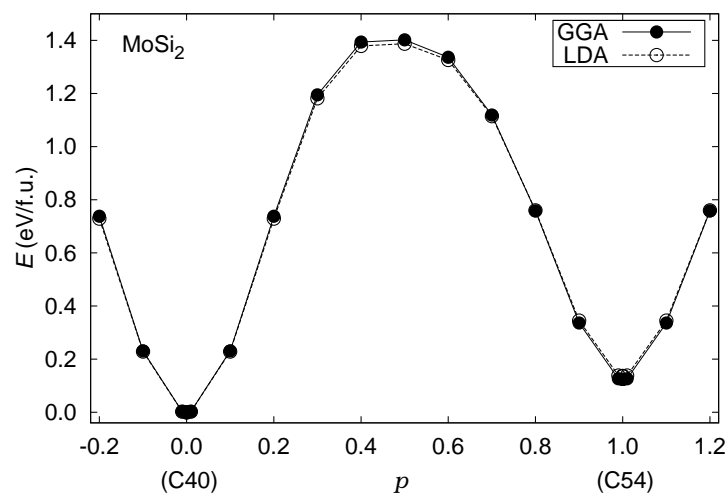
## 4.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

### 4.2.1.2. Transformace mezi strukturami C40 a C54

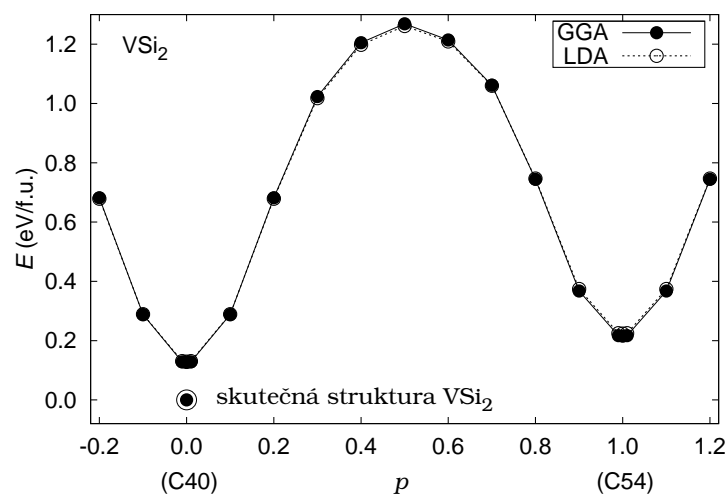
Další studovanou transformací je změna ideální struktury C40 na ideální strukturu C54. Pro tento model transformace je zapotřebí hexagonální elementární buňka, která má hrany  $a$  a  $c = 6a$ . Jen tak lze efektivně popsat transformaci původního vrstvení ABCABCABC rovin (0001) ideální struktury C40 na vrstvení typu ADBCADBCADBC rovin (100) ideální struktury C54. Polohy jednotlivých atomů v bázi hexagonální elementární buňky během transformace uvádí tabulka 4.9.

Opět se ukazuje, že profily celkové energie (jako funkce  $p$  posunu rovin (0001)) budou zrcadlově symetrické podél osy  $p = 1$  i podél osy  $p = 0$ . Blíže to uvádějí tabulky 4.10 a 4.11.

Profily celkové energie během transformace z ideální struktury C40 do ideální struktury C54 pro  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$  a  $\text{TiSi}_2$  jsou uvedeny na obrázcích 4.11 – 4.13.

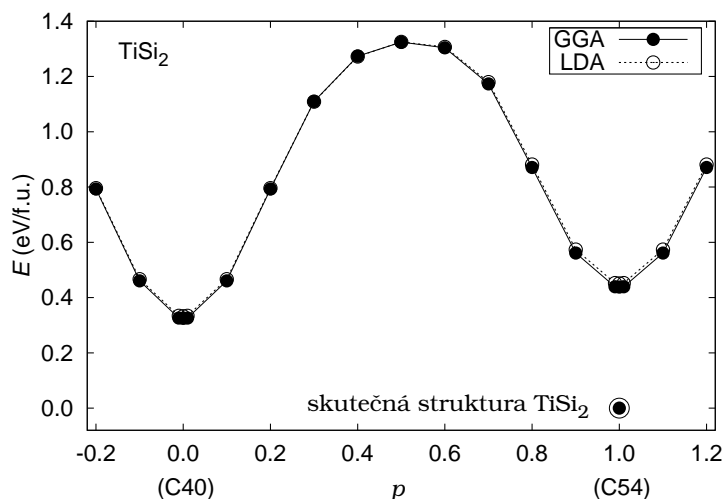


Obrázek 4.11: Profil celkové energie (v jednotkách eV/f.u.) podél transformační dráhy z ideální struktury C40 ( $p = 0$ ) do ideální struktury C54 ( $p = 1$ ) pro  $\text{MoSi}_2$ .



Obrázek 4.12: Profil celkové energie (v jednotkách eV/f.u.) podél transformační dráhy z ideální struktury C40 ( $p = 0$ ) do ideální struktury C54 ( $p = 1$ ) pro  $\text{VSi}_2$ .

#### 4. TRANSFORMACE STRUKTURY DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ



Obrázek 4.13: Profil celkové energie (v jednotkách eV/f.u.) podél transformační dráhy z ideální struktury C40 ( $p = 0$ ) do ideální struktury C54 ( $p = 1$ ) pro  $\text{TiSi}_2$ . Skutečná struktura C54  $\text{TiSi}_2$  má menší vzdálenost rovin (100) než ideální struktura C54. To se projeví v poklesu celkové energie skutečné struktury o 0,325 eV/f.u. (GGA) resp. o 0,332 eV/f.u. (LDA) oproti ideální struktuře C54. Pokud se zahrne i malé posunutí křemíkových atomů o parametr  $\Delta$  (tabulka 4.1) oproti ideální struktuře C54, pak se celková energie ideální a skutečné struktury C54  $\text{TiSi}_2$  ještě o něco sníží na konečných 0,331 eV/f.u. (GGA) resp. 0,335 eV/f.u. (LDA) oproti ideální struktuře C54.

Je z nich vidět, že *ideální* struktura C40 je energiově výhodnější než ideální struktura C54 pro všechny tři disilicidy. Skutečnost, že se  $\text{TiSi}_2$  vyskytuje ve struktuře C54, způsobuje hlavně menší (relaxovaná) vzdálenost jeho rovin (100). Poměr hran ortorombické elementární buňky skutečné struktury C54  $\text{TiSi}_2$  je  $c/b = 1,7816$  oproti  $c/b = 2$  u ideální struktury C54. Energie skutečné struktury C54 je v obr. 4.13 vyznačena samostatným bodem u  $p = 1$ .

## 4.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

Tabulka 4.9: Polohy atomů (x, y, z) v elementární hexagonální buňce o hranách  $a$ ,  $c = 6a$  v průběhu transformace ideální struktury C40 do ideální struktury C40. Původní vrstvení rovin (0001) typu ABC ideální struktury C40 se změní na vrstvení typu ADBC rovin (100) ideální struktury C54.

C40	$p = 0$			$0 < p < 1$			$p = 1$			C54
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	
A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	A
a	1/3	2/3	0	1/3	2/3	0	1/3	2/3	0	a
a	2/3	1/3	0	2/3	1/3	0	2/3	1/3	0	a
B	1/2	1/2	1/12	$1/2 + p/2$	1/2	1/12	0	1/2	1/12	D
b	1/6	5/6	1/12	$1/6 + p/2$	5/6	1/12	2/3	5/6	1/12	d
b	5/6	1/6	1/12	$5/6 + p/2$	1/6	1/12	1/3	1/6	1/12	d
C	1/2	0	2/12	1/2	$0 + p/2$	2/12	1/2	1/2	2/12	B
c	1/6	1/3	2/12	1/6	$1/3 + p/2$	2/12	1/6	5/6	2/12	b
c	5/6	2/3	2/12	5/6	$2/3 + p/2$	2/12	5/6	1/6	2/12	b
A	0	0	3/12	$0 + p/2$	0	3/12	1/2	0	3/12	C
a	1/3	2/3	3/12	$1/3 + p/2$	2/3	3/12	5/6	2/3	3/12	c
a	2/3	1/3	3/12	$2/3 + p/2$	1/3	3/12	1/6	1/3	3/12	c
B	1/2	1/2	4/12	$1/2 + p/2$	$1/2 + p/2$	4/12	0	0	4/12	A
b	1/6	5/6	4/12	$1/6 + p/2$	$5/6 + p/2$	4/12	2/3	1/3	4/12	a
b	5/6	1/6	4/12	$5/6 + p/2$	$1/6 + p/2$	4/12	1/3	2/3	4/12	a
C	1/2	0	5/12	$1/2 + p/2$	$0 + p/2$	5/12	0	1/2	5/12	D
c	1/6	1/3	5/12	$1/6 + p/2$	$1/3 + p/2$	5/12	2/3	5/6	5/12	d
c	5/6	2/3	5/12	$5/6 + p/2$	$2/3 + p/2$	5/12	1/3	1/6	5/12	d
A	0	0	6/12	$0 + p/2$	$0 + p/2$	6/12	1/2	1/2	6/12	B
a	1/3	2/3	6/12	$1/3 + p/2$	$2/3 + p/2$	6/12	5/6	1/6	6/12	b
a	2/3	1/3	6/12	$2/3 + p/2$	$1/3 + p/2$	6/12	1/6	5/6	6/12	b
B	1/2	1/2	7/12	1/2	$1/2 + p/2$	7/12	1/2	0	7/12	C
b	1/6	5/6	7/12	1/6	$5/6 + p/2$	7/12	1/6	1/3	7/12	c
b	5/6	1/6	7/12	5/6	$1/6 + p/2$	7/12	5/6	2/3	7/12	c
C	1/2	0	8/12	$1/2 + p/2$	0	8/12	0	0	8/12	A
c	1/6	1/3	8/12	$1/6 + p/2$	1/3	8/12	2/3	1/3	8/12	a
c	5/6	2/3	8/12	$5/6 + p/2$	2/3	8/12	1/3	2/3	8/12	a
A	0	0	9/12	0	$0 + p/2$	9/12	0	1/2	9/12	D
a	1/3	2/3	9/12	1/3	$2/3 + p/2$	9/12	1/3	1/6	9/12	d
a	2/3	1/3	9/12	2/3	$1/3 + p/2$	9/12	2/3	5/6	9/12	d
B	1/2	1/2	10/12	1/2	1/2	10/12	1/2	1/2	10/12	B
b	1/6	5/6	10/12	1/6	5/6	10/12	1/6	5/6	10/12	b
b	5/6	1/6	10/12	5/6	1/6	10/12	5/6	1/6	10/12	b
C	1/2	0	11/12	1/2	0	11/12	1/2	0	11/12	C
c	1/6	1/3	11/12	1/6	1/3	11/12	1/6	1/3	11/12	c
c	5/6	2/3	11/12	5/6	2/3	11/12	5/6	1/6	10/12	c



#### 4. TRANSFORMACE STRUKTURY DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ

Tabulka 4.10: Pokud posun původních rovin (0001) ideální struktury C40 pokračuje i poté, co se transformují na roviny (100) ideální struktury C54, jde o posun těchto rovin o parametr  $p = 1 + q$  ( $q$  je kladné číslo). Polohy atomů v takto popsané struktuře jsou zapsány v levém sloupci. Ukazuje se však, že tato struktura je stejná jako struktura s rovinami posunutými o  $p = 1 - q$  (pravý sloupec). Polohy *všech* atomů v obou strukturách příslušných  $p = 1 - q$  a  $p = 1 + q$  jsou totiž vůči sobě pouze posunuty o konstantní vektor  $(1/2 - q/2, 1/2 - q/2, 6/12)$  v bázi hexagonální elementární buňky. Pro přehlednost jsou ekvivalentní polohy atomů v obou strukturách  $p = 1 + q$  i  $p = 1 - q$  uvedeny vždy na stejném řádku.

$p = 1 + q$			$p = 1 - q$		
x	y	z	x	y	z
0	0	0	$1/2 - q/2$	$1/2 - q/2$	$6/12$
$1/3$	$2/3$	0	$5/6 - q/2$	$1/6 - q/2$	$6/12$
$2/3$	$1/3$	0	$1/6 - q/2$	$5/6 - q/2$	$6/12$
$0 + q/2$	$1/2$	$1/12$	$1/2$	$0 - q/2$	$7/12$
$2/3 + q/2$	$5/6$	$1/12$	$1/6$	$1/3 - q/2$	$7/12$
$1/3 + q/2$	$1/6$	$1/12$	$5/6$	$2/3 - q/2$	$7/12$
$1/2$	$1/2 + q/2$	$2/12$	$0 - q/2$	0	$8/12$
$1/6$	$5/6 + q/2$	$2/12$	$2/3 - q/2$	$1/3$	$8/12$
$5/6$	$1/6 + q/2$	$2/12$	$1/3 - q/2$	$2/3$	$8/12$
$1/2 + q/2$	0	$3/12$	0	$1/2 - q/2$	$9/12$
$5/6 + q/2$	$2/3$	$3/12$	$1/3$	$1/6 - q/2$	$9/12$
$1/6 + q/2$	$1/3$	$3/12$	$2/3$	$5/6 - q/2$	$9/12$
$0 + q/2$	$0 + q/2$	$4/12$	$1/2$	$1/2$	$10/12$
$2/3 + q/2$	$1/3 + q/2$	$4/12$	$1/6$	$5/6$	$10/12$
$1/3 + q/2$	$2/3 + q/2$	$4/12$	$5/6$	$1/6$	$10/12$
$0 + q/2$	$1/2 + q/2$	$5/12$	$1/2$	0	$11/12$
$2/3 + q/2$	$5/6 + q/2$	$5/12$	$1/6$	$1/3$	$11/12$
$1/3 + q/2$	$1/6 + q/2$	$5/12$	$5/6$	$2/3$	$11/12$
$1/2 + q/2$	$1/2 + q/2$	$6/12$	0	0	0
$5/6 + q/2$	$1/6 + q/2$	$6/12$	$1/3$	$2/3$	0
$1/6 + q/2$	$5/6 + q/2$	$6/12$	$2/3$	$1/3$	0
$1/2$	$0 + q/2$	$7/12$	$0 - q/2$	$1/2$	$1/12$
$1/6$	$1/3 + q/2$	$7/12$	$2/3 - q/2$	$5/6$	$1/12$
$5/6$	$2/3 + q/2$	$7/12$	$1/3 - q/2$	$1/6$	$1/12$
$0 + q/2$	0	$8/12$	$1/2$	$1/2 - q/2$	$2/12$
$2/3 + q/2$	$1/3$	$8/12$	$1/6$	$5/6 - q/2$	$2/12$
$1/3 + q/2$	$2/3$	$8/12$	$5/6$	$1/6 - q/2$	$2/12$
0	$1/2 + q/2$	$9/12$	$1/2 - q/2$	0	$3/12$
$1/3$	$1/6 + q/2$	$9/12$	$5/6 - q/2$	$2/3$	$3/12$
$2/3$	$5/6 + q/2$	$9/12$	$1/6 - q/2$	$1/3$	$3/12$
$1/2$	$1/2$	$10/12$	$0 - q/2$	$0 - q/2$	$4/12$
$1/6$	$5/6$	$10/12$	$2/3 - q/2$	$1/3 - q/2$	$4/12$
$5/6$	$1/6$	$10/12$	$1/3 - q/2$	$2/3 - q/2$	$4/12$
$1/2$	0	$11/12$	$0 - q/2$	$1/2 - q/2$	$5/12$
$1/6$	$1/3$	$11/12$	$2/3 - q/2$	$5/6 - q/2$	$5/12$
$5/6$	$2/3$	$11/12$	$1/3 - q/2$	$1/6 - q/2$	$5/12$

## 4.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

Tabulka 4.11: Pokud se bude každá rovina (0001) ideální struktury C40 posunovat *opačným* směrem, než jak je navrženo v modelu transformace mezi ní a ideální strukturou C54, jde o posun těchto rovin o parametr  $p = -q$  ( $q$  je kladné číslo). Polohy atomů v takto popsané struktuře jsou zapsány v levém sloupci. Ukazuje se však, že tato struktura je stejná jako struktura s rovinami posunutými o  $p = +q$  (pravý sloupec). Polohy *všech* atomů v obou strukturách příslušných  $p = -q$  a  $p = +q$  jsou totiž vůči sobě pouze posunuty o konstantní vektor ( $q/2, q/2, 6/12$ ) v bázi hexagonální elementární buňky. Pro přehlednost jsou ekvivalentní polohy atomů ve strukturách s rovinami posunutými o  $p = -q$  a  $p = +q$  uvedeny vždy na stejném řádku.

$p = -q$			$p = +q$		
x	y	z	x	y	z
0	0	0	$0 + q/2$	$0 + q/2$	$6/12$
$1/3$	$2/3$	0	$1/3 + q/2$	$2/3 + q/2$	$6/12$
$2/3$	$1/3$	0	$1/2 + q/2$	$1/3 + q/2$	$6/12$
$1/2 - q/2$	$1/2$	$1/12$	$1/2$	$1/2 + q/2$	$7/12$
$1/6 - q/2$	$5/6$	$1/12$	$1/6$	$5/6 + q/2$	$7/12$
$5/6 - q/2$	$1/6$	$1/12$	$5/6$	$1/6 + q/2$	$7/12$
$1/2$	$0 - q/2$	$2/12$	$1/2 + q/2$	0	$8/12$
$1/6$	$1/3 - q/2$	$2/12$	$1/6 + q/2$	$1/3$	$8/12$
$5/6$	$2/3 - q/2$	$2/12$	$5/6 + q/2$	$2/3$	$8/12$
$0 - q/2$	0	$3/12$	0	$0 + q/2$	$9/12$
$1/3 - q/2$	$2/3$	$3/12$	$1/3$	$2/3 + q/2$	$9/12$
$2/3 - q/2$	$1/3$	$3/12$	$2/3$	$1/3 + q/2$	$9/12$
$1/2 - q/2$	$1/2 - q/2$	$4/12$	$1/2$	$1/2$	$10/12$
$1/6 - q/2$	$5/6 - q/2$	$4/12$	$1/6$	$5/6$	$10/12$
$5/6 - q/2$	$1/6 - q/2$	$4/12$	$5/6$	$1/6$	$10/12$
$1/2 - q/2$	$0 - q/2$	$5/12$	$1/2$	0	$11/12$
$1/6 - q/2$	$1/3 - q/2$	$5/12$	$1/6$	$1/3$	$11/12$
$5/6 - q/2$	$2/3 - q/2$	$5/12$	$5/6$	$2/3$	$11/12$
$0 - q/2$	$0 - q/2$	$6/12$	0	0	0
$1/3 - q/2$	$2/3 - q/2$	$6/12$	$1/3$	$2/3$	0
$2/3 - q/2$	$1/3 - q/2$	$6/12$	$2/3$	$1/3$	0
$1/2$	$1/2 - q/2$	$7/12$	$1/2 + q/2$	$1/2$	$1/12$
$1/6$	$5/6 - q/2$	$7/12$	$1/6 + q/2$	$5/6$	$1/12$
$5/6$	$1/6 - q/2$	$7/12$	$5/6 + q/2$	$1/6$	$1/12$
$1/2 - q/2$	0	$8/12$	$1/2$	$0 + q/2$	$2/12$
$1/6 - q/2$	$1/3$	$8/12$	$1/6$	$1/3 + q/2$	$2/12$
$5/6 - q/2$	$2/3$	$8/12$	$5/6$	$2/3 + q/2$	$2/12$
0	$0 - q/2$	$9/12$	$0 + q/2$	0	$3/12$
$1/3$	$2/3 - q/2$	$9/12$	$1/3 + q/2$	$2/3$	$3/12$
$2/3$	$1/3 - q/2$	$9/12$	$2/3 + q/2$	$1/3$	$3/12$
$1/2$	$1/2$	$10/12$	$1/2 + q/2$	$1/2 + q/2$	$4/12$
$1/6$	$5/6$	$10/12$	$1/6 + q/2$	$5/6 + q/2$	$4/12$
$5/6$	$1/6$	$10/12$	$5/6 + q/2$	$1/6 + q/2$	$4/12$
$1/2$	0	$11/12$	$1/2 + q/2$	$0 + q/2$	$5/12$
$1/6$	$1/3$	$11/12$	$1/6 + q/2$	$1/3 + q/2$	$5/12$
$5/6$	$2/3$	$11/12$	$5/6 + q/2$	$2/3 + q/2$	$5/12$

#### 4. TRANSFORMACE STRUKTURY DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ

##### 4.2.1.3. Transformace mezi strukturami C11<sub>b</sub> a C54

Jako poslední zbývá navrhnout model transformace mezi ideálními strukturami C11<sub>b</sub> a C54. V tomto modelu se budou opět po sobě posouvat roviny (110) ideální struktury C11<sub>b</sub> tak, aby se jejich původní vrstvení typu ABAB změnilo na vrstvení typu ADBC rovin (100) ideální struktury C54. Tento model transformace je ze všech uvažovaných nejjednodušší. Je popsán v rámci elementární hexagonální buňky o hranách  $a$  a  $c = 2a$ . Polohy jednotlivých atomů v bázi hexagonální elementární buňky během této transformace uvádí tabulka 4.12. Opět se ukazuje, že profily celkové energie (jako funkce posunu  $p$  rovin (110)) jsou zrcadlově symetrické podél osy  $p = 1$  i podél osy  $p = 0$ . Blíže to uvádějí tabulky 4.13 a 4.14.

Tabulka 4.12: Polohy atomů (x, y, z) v elementární hexagonální buňce o hranách  $a$ ,  $c = 2a$  v průběhu transformace ideální struktury C11<sub>b</sub> do ideální struktury C54. Původní vrstvení typu AB rovin (110) ideální struktury C11<sub>b</sub> se změní na vrstvení typu ADBC rovin (100) ideální struktury C54.

C11 <sub>b</sub>	$p = 0$			$0 < p < 1$			$p = 1$			C54
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	
A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	A
a	1/3	2/3	0	1/3	2/3	0	1/3	2/3	0	a
a	2/3	1/3	0	2/3	1/3	0	2/3	1/3	0	a
B	1/2	1/2	1/4	$1/2 + p/2$	1/2	1/4	0	1/2	1/4	D
b	1/6	5/6	1/4	$1/6 + p/2$	5/6	1/4	2/3	5/6	1/4	d
b	5/6	1/6	1/4	$5/6 + p/2$	1/6	1/4	1/3	1/6	1/4	d
A	0	0	2/4	$0 + p/2$	$0 + p/2$	2/4	1/2	1/2	2/4	B
a	1/3	2/3	2/4	$1/3 + p/2$	$2/3 + p/2$	2/4	5/6	1/6	2/4	b
a	2/3	1/3	2/4	$2/3 + p/2$	$1/3 + p/2$	2/4	1/6	5/6	2/4	b
B	1/2	1/2	3/4	1/2	$1/2 + p/2$	3/4	1/2	0	3/4	C
b	1/6	5/6	3/4	1/6	$5/6 + p/2$	3/4	1/6	1/3	3/4	c
b	5/6	1/6	3/4	5/6	$1/6 + p/2$	3/4	5/6	2/3	3/4	c

Profily celkové energie podél transformační dráhy z ideální struktury C11<sub>b</sub> do ideální struktury C54 pro MoSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub> a TiSi<sub>2</sub> jsou uvedeny na obr. 4.14. Je na nich vidět, že aktivační energie pro takovou transformaci je opět nedosažitelně vysoká. Výška energiových bariér mezi ideálními strukturami C11<sub>b</sub> a C54 je vysoká přibližně 2,5 eV/f.u. pro MoSi<sub>2</sub>, 2,0 eV/f.u. pro VSi<sub>2</sub> a 1,6 eV/f.u. pro TiSi<sub>2</sub>. Profily celkové energie ještě ukazují, že pro TiSi<sub>2</sub> je struktura C11<sub>b</sub> energiově nevýhodná.

## 4.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

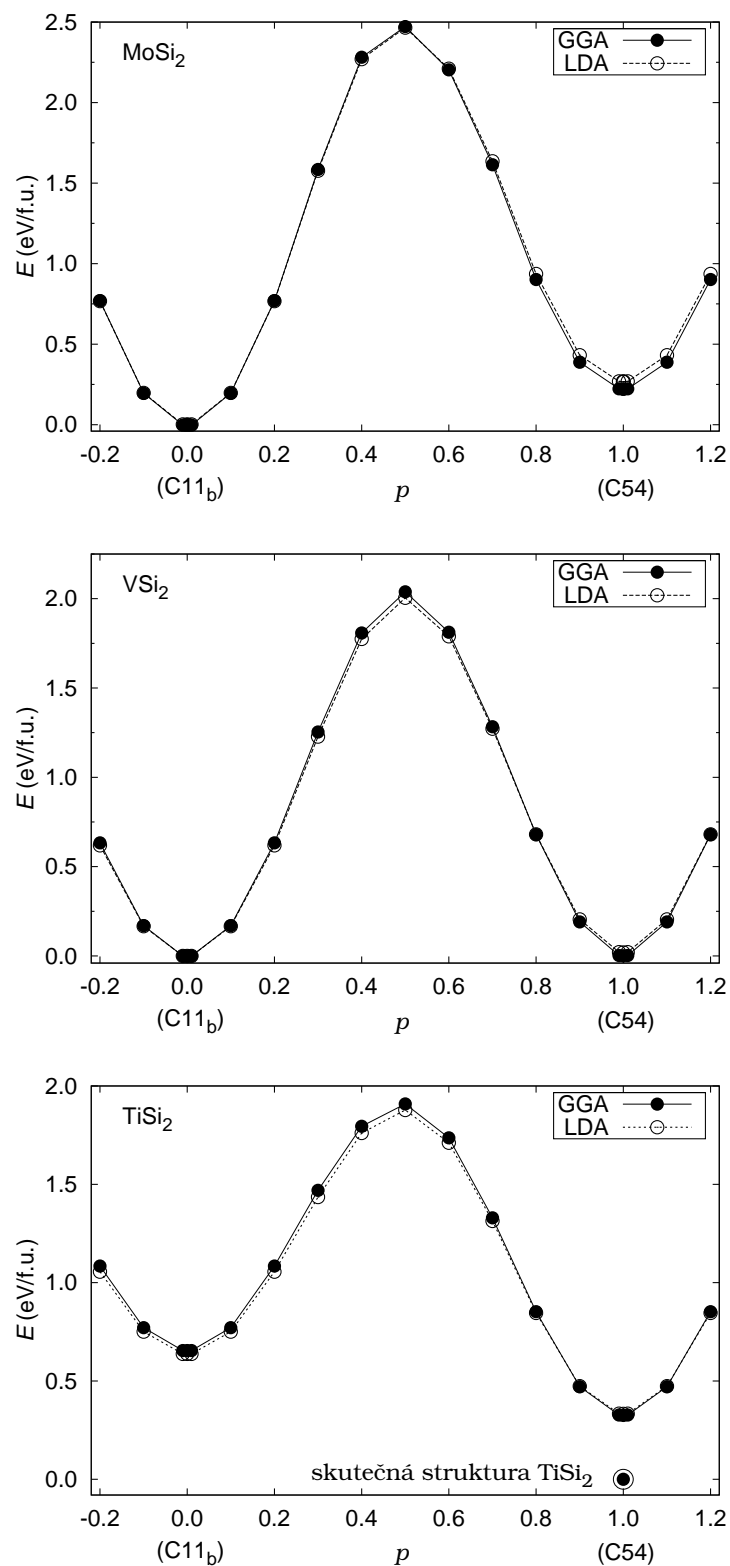
Tabulka 4.13: Pokud posun původních rovin (110) ideální struktury  $C11_b$  pokračuje i poté, co se stanou rovinami (100) ideální struktury C54, jde o posun těchto rovin o parametr  $p = 1 + q$  ( $q$  je kladné číslo). Polohy atomů v takto popsané struktuře jsou zapsány v levém sloupci. Ukazuje se však, že tato struktura je stejná jako struktura s rovinami posunutými o  $p = 1 - q$  (pravý sloupec). Polohy *všech* atomů v obou strukturách příslušných  $p = 1 - q$  a  $p = 1 + q$  jsou totiž vůči sobě pouze posunuty o konstantní vektor  $(1/2 - q/2, 1/2 - q/2, 2/4)$  v bázi hexagonální elementární buňky. Pro přehlednost jsou ekvivalentní polohy atomů v obou strukturách  $p = 1 + q$  i  $p = 1 - q$  uvedeny vždy na stejném řádku.

$p = 1 + q$			$p = 1 - q$		
x	y	z	x	y	z
0	0	0	$1/2 - q/2$	$1/2 - q/2$	$2/4$
$1/3$	$2/3$	0	$5/6 - q/2$	$1/6 - q/2$	$2/4$
$2/3$	$1/3$	0	$1/6 - q/2$	$5/6 - q/2$	$2/4$
$0 + q/2$	$1/2$	$1/4$	$1/2$	$0 - q/2$	$3/4$
$2/3 + q/2$	$5/6$	$1/4$	$1/6$	$1/3 - q/2$	$3/4$
$1/3 + q/2$	$1/6$	$1/4$	$5/6$	$2/3 - q/2$	$3/4$
$1/2 + q/2$	$1/2 + q/2$	$2/4$	0	0	0
$5/6 + q/2$	$1/6 + q/2$	$2/4$	$1/3$	$2/3$	0
$1/6 + q/2$	$5/6 + q/2$	$2/4$	$2/3$	$1/3$	0
$1/2$	$0 + q/2$	$3/4$	$0 - q/2$	$1/2$	$1/4$
$1/6$	$1/3 + q/2$	$3/4$	$2/3 - q/2$	$5/6$	$1/4$
$5/6$	$2/3 + q/2$	$3/4$	$1/3 - q/2$	$1/6$	$1/4$

Tabulka 4.14: Pokud se bude každá rovina (110) ideální struktury  $C11_b$  posunovat *opačným* směrem, než jak je navrženo v modelu transformace mezi ní a ideální strukturou C54, jde o posun těchto rovin o parametr  $p = -q$  ( $q$  je kladné číslo). Polohy atomů v takto popsané struktuře jsou zapsány v levém sloupci. Ukazuje se však, že tato struktura je stejná jako struktura s rovinami posunutými o  $p = +q$  (pravý sloupec). Polohy *všech* atomů v obou strukturách příslušných  $p = -q$  a  $p = +q$  jsou totiž vůči sobě pouze posunuty o konstantní vektor  $(q/2, q/2, 2/4)$  v bázi hexagonální elementární buňky. Pro přehlednost jsou ekvivalentní polohy atomů ve strukturách s rovinami posunutými o  $p = -q$  a  $p = +q$  uvedeny vždy na stejném řádku.

$p = -q$			$p = q$		
x	y	z	x	y	z
0	0	0	$0 + q/2$	$0 + q/2$	$2/4$
$1/3$	$2/3$	0	$1/3 + q/2$	$2/3 + q/2$	$2/4$
$2/3$	$1/3$	0	$2/3 + q/2$	$1/3 + q/2$	$2/4$
$1/2 - q/2$	$1/2$	$1/4$	$1/2$	$1/2 + q/2$	$3/4$
$1/6 - q/2$	$5/6$	$1/4$	$1/6$	$5/6 + q/2$	$3/4$
$5/6 - q/2$	$1/6$	$1/4$	$5/6$	$1/6 + q/2$	$3/4$
$0 - q/2$	$0 - q/2$	$2/4$	0	0	0
$1/3 - q/2$	$2/3 - q/2$	$2/4$	$1/3$	$2/3$	0
$2/3 - q/2$	$1/3 - q/2$	$2/4$	$2/3$	$1/3$	0
$1/2$	$1/2 - q/2$	$3/4$	$1/2 + q/2$	$1/2$	$1/4$
$1/6$	$5/6 - q/2$	$3/4$	$1/6 + q/2$	$5/6$	$1/4$
$5/6$	$1/6 - q/2$	$3/4$	$5/6 + q/2$	$1/6$	$1/4$

#### 4. TRANSFORMACE STRUKTURY DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ



Obrázek 4.14: Profil celkové energie (v jednotkách eV/f.u.) podél transformační dráhy z ideální struktury C11<sub>b</sub> ( $p = 0$ ) do ideální struktury C54 ( $p = 1$ ) pro MoSi<sub>2</sub> (nahore), VSi<sub>2</sub> (uprostřed) a TiSi<sub>2</sub> (dole).

## 4.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

### 4.2.2. Diskuse profilů energie podél studovaných transformačních drah

V profilech celkových energií všech disilicidů podél studovaných transformačních drah lze vystopovat určitý trend. Výšky energiových bariér se snižují se snižujícím se atomovým číslem tranzitivního kovu v disilicidu. Je to dáno tím, že se při modelové transformaci přiblíží atomy posouvajících se rovin blízko k sobě a pro jejich další posun je nutno překonávat značné odpuzivé coulombické síly mezi atomy. Tyto síly budou tím větší, čím těžší budou samotné atomy.  $\text{MoSi}_2$  obsahuje nejtěžší molybdenové atomy (Mo má atomové číslo 42, Si má atomové číslo 14).  $\text{MoSi}_2$  přirozeně krystalizuje ve struktuře  $\text{C11}_b$  a je pro něj v podstatě nemožné tuto strukturu změnit, alespoň podle navrženého modelu, který nepočítá s difúzí jeho atomů. Struktura  $\text{C11}_b$   $\text{MoSi}_2$  je proto z mechanického hlediska velice stabilní. Disilicidy  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$  a  $\text{TiSi}_2$  mají atomy lehčí než molybdenové. Jejich atomová čísla se liší o jedničku (22 pro Ti, 23 pro V a 24 pro Cr).  $\text{CrSi}_2$  a  $\text{VSi}_2$  krystalizují ve struktuře  $\text{C40}$ . I tato struktura (byť z výpočetního hlediska metastabilní pro  $\text{CrSi}_2$ ) je pro oba disilicidy velice stabilní, alespoň vzhledem ke studovaným transformačním drahám.  $\text{TiSi}_2$  pak krystalizuje ve struktuře  $\text{C54}$ , která se od ideální struktury  $\text{C54}$  liší menší (relaxovanou) vzdáleností atomových rovin (100).

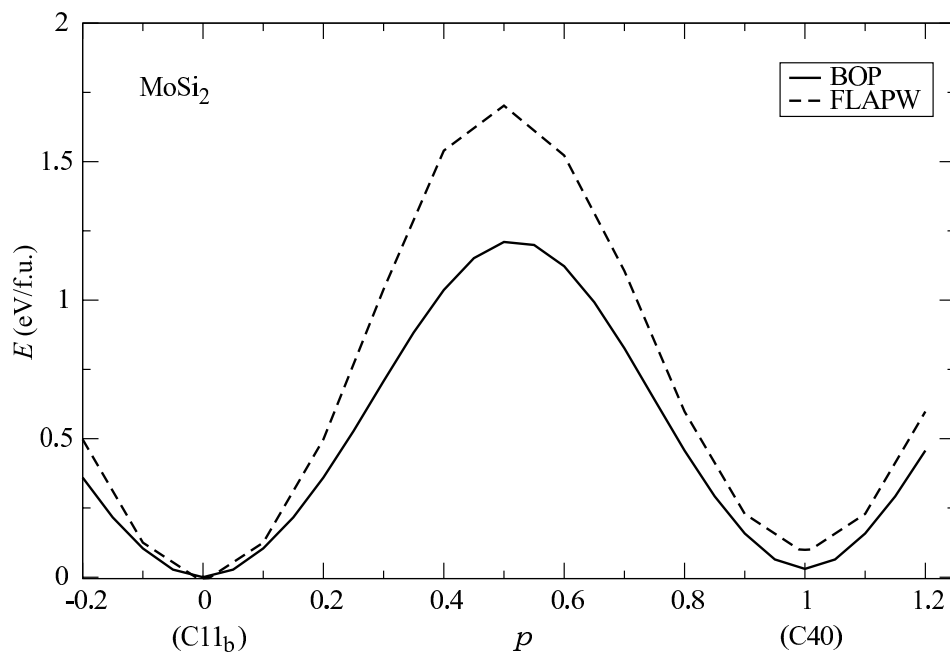
Energiová bariéra mezi ideální strukturou  $\text{C54}$  a ideální strukturou  $\text{C40}$   $\text{TiSi}_2$  je ze všech bariér nejnižší: 1,00 eV/f.u. (GGA) resp. 0,99 eV/f.u. (LDA), tj. 0,33 eV/atom. Tato energie zhruba odpovídá teplotě 3868 K (podle odhadu  $E = k_B T$ ). To je opět nedosažitelná teplota, vzhledem k tomu, že  $\text{TiSi}_2$  taje už při teplotě 1760 °C. I když by se v průběhu modelové transformace navíc mohl měnit (relaxovat) atomový objem a vzdálenost mezi rovinami (100), neklesla by potřebná aktivační energie potřebná k takové transformaci pod hodnotu, kterou lze dosáhnout aniž by se  $\text{TiSi}_2$  roztavil. Ostatní disilicidy  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$  a  $\text{MoSi}_2$  jsou na tom také tak.

Naše výpočty celkové energie disilicidů podél studovaných transformačních drah prokázaly, že je pro tyto struktury téměř nemožné změnit svoji strukturu pouze mechanickým procesem, při kterém není přítomna difúze jejich atomů. Skutečně pozorovaná fázová změna  $\text{MoSi}_2$  [79] je řízena difúzí. Modelování takové transformace spadá do oblasti molekulární dynamiky spíše než do oblasti kvantově mechanického modelování.

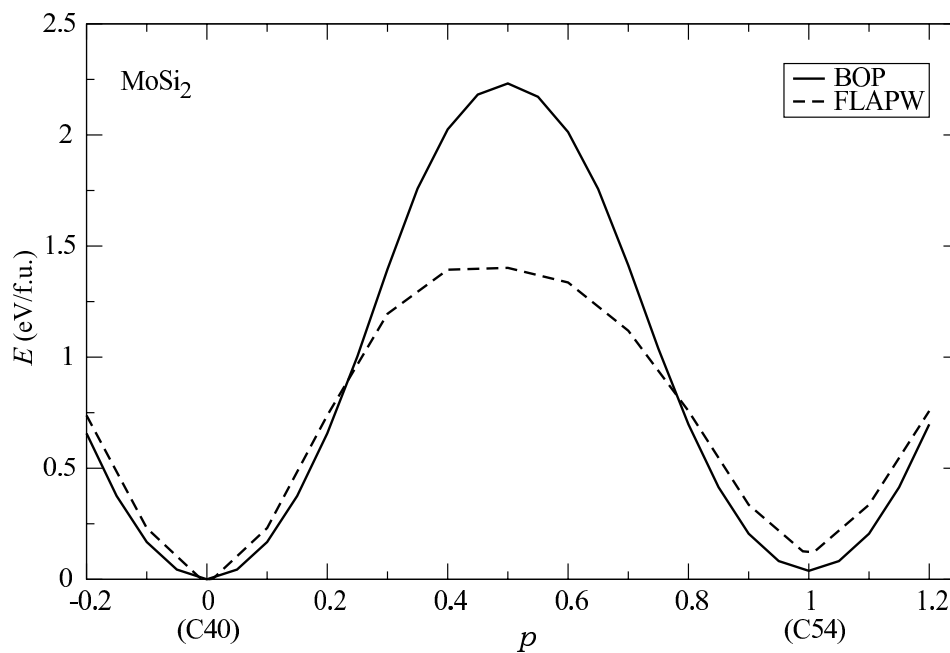
Za pokojové teploty, kdy se difúze atomů neuplatní, jsou disilicidy  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$  a  $\text{TiSi}_2$  stabilní pouze ve strukturách, ve kterých původně vykristalizovaly. Jakékoliv mechanické napětí nezpůsobí změnu struktury, nýbrž pouze rozbití krystalické stavby (křehký lom), pokud přesáhne kritickou hodnotu potřebnou k přetrhání atomových vazeb. To potvrzuje známý fakt, že v těchto disilicidech dochází za pokojové teploty jen těžko ke skluzu atomových rovin, nutnému pro pohyb dislokací v jejich krystalu.

Z výpočetního hlediska jsou profily celkové energie podél jednotlivých transformačních drah cenné, i když jsme neprováděli relaxaci ve směru kolmém na roviny, podle kterých se atomy posouvaly. Mohou být totiž použity pro testování a vývoj meziatomových potenciálů typu Bond Order (BOP) [2–4, 73–75]. Tyto potenciály pro  $\text{MoSi}_2$  již byly vyvinuty ve skupině prof. Vítka na University of Pennsylvania [75]. Srovnání profilů celkové energie  $\text{MoSi}_2$  pro všechny studované transformace vypočtené metodou FLAPW i pomocí BOP je uvedeno na obrázcích 4.15 – 4.17. Je vidět, že meziatomové potenciály BOP dobře popisují struktury, které jsou blízko svého rovnovážného stavu. Dále od rovnovážných konfigurací atomů se výsledky celkové energie spočítané pomocí BOP od kvantově mechanických poměrně hodně liší. Je to způsobeno tím, že uprostřed transformačních drah se dostanou atomy poměrně velmi blízko k sobě, a v

#### 4. TRANSFORMACE STRUKTURY DISILICIDŮ TRANZITIVNÍCH KOVŮ



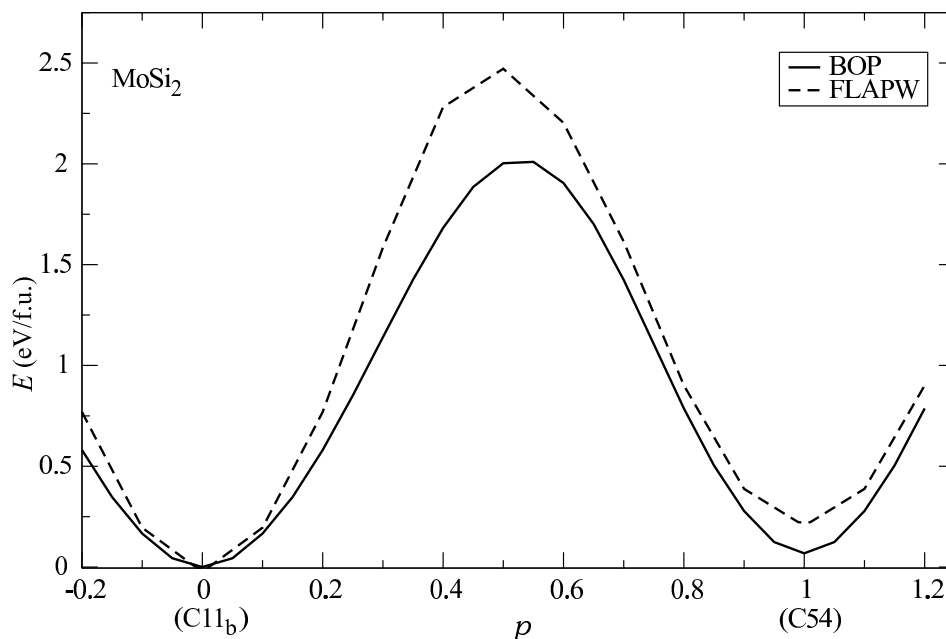
Obrázek 4.15: Srovnání profilů celkové energie MoSi<sub>2</sub> určené pomocí BOP a metodou FLAPW (ab initio) podél transformační dráhy mezi ideálními strukturami C11<sub>b</sub> a C40.



Obrázek 4.16: Srovnání profilů celkové energie MoSi<sub>2</sub> určené pomocí BOP a metodou FLAPW (ab initio) podél transformační dráhy mezi ideálními strukturami C40 a C54.

těchto konfiguracích už potenciály BOP, které byly adjustovány s použitím konfigurací s objemy ne příliš odlišnými od rovnovážných, již nepopisují meziatomovou interakci tak dobře. Zde převládá spíše odpudivý člen BOP než člen od vazebných elektronů, takže naše energiové profily mohou být s výhodou použity pro dokonalejší nařizování tohoto odpudivého členu.

### 4.3. SHRNUTÍ KAPITOLY



Obrázek 4.17: Srovnání profilů celkové energie  $\text{MoSi}_2$  určené pomocí BOP a metodou FLAPW (ab initio) podél transformační dráhy mezi ideálními strukturami  $\text{C11}_b$  a  $\text{C54}$ .

### 4.3. Shrnutí kapitoly

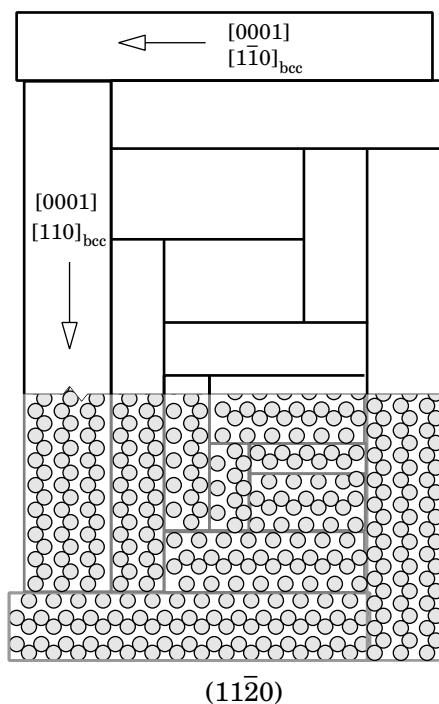
V této kapitole jsme předložili modely transformace struktury disilicidů tranzitivních kovů  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$  a  $\text{TiSi}_2$ . Námi navržené transformace ideálních struktur  $\text{C11}_b$ ,  $\text{C40}$  a  $\text{C54}$  spočívala ve vzájemném posunu atomových rovin. Konkrétně se jednalo o roviny (110) ideální struktury  $\text{C11}_b$   $\text{MoSi}_2$ , roviny (0001) ideální struktury  $\text{C40}$   $\text{VSi}_2$  a roviny (100) ideální struktury  $\text{C54}$   $\text{TiSi}_2$ . Aktivační energie nutné pro uskutečnění dané transformace jsou určeny z výšky energiové bariéry profilu celkové energie během transformace. Pohybují se od 1,0 eV/f.u. pro transformaci mezi strukturami  $\text{C40}$  a  $\text{C54}$   $\text{TiSi}_2$  až po energii 2,5 eV/f.u. pro transformaci mezi strukturami  $\text{C11}_b$  a  $\text{C54}$   $\text{MoSi}_2$ . (f.u. zde znamená formula unit, tj. jeden atom tranzitivního kovu a dva atomy křemíku). Odpovídající odhady aktivačních teplot těchto transformací převyšují teploty tavení těchto látek. Profily celkové energie vypočtené z prvních principů byly porovnány s profily získanými za použití semiempirických meziatomových potenciálů typu Bond Order (BOP). Porovnání profilů umožní zpřesnit popis zejména odpudivého členu v BOP.



## 5. TENKÉ VRSTVY Pd NA KUBICKÝCH SUBSTRÁTECH W A Nb

### 5.1. Struktura tenkých vrstev Pd

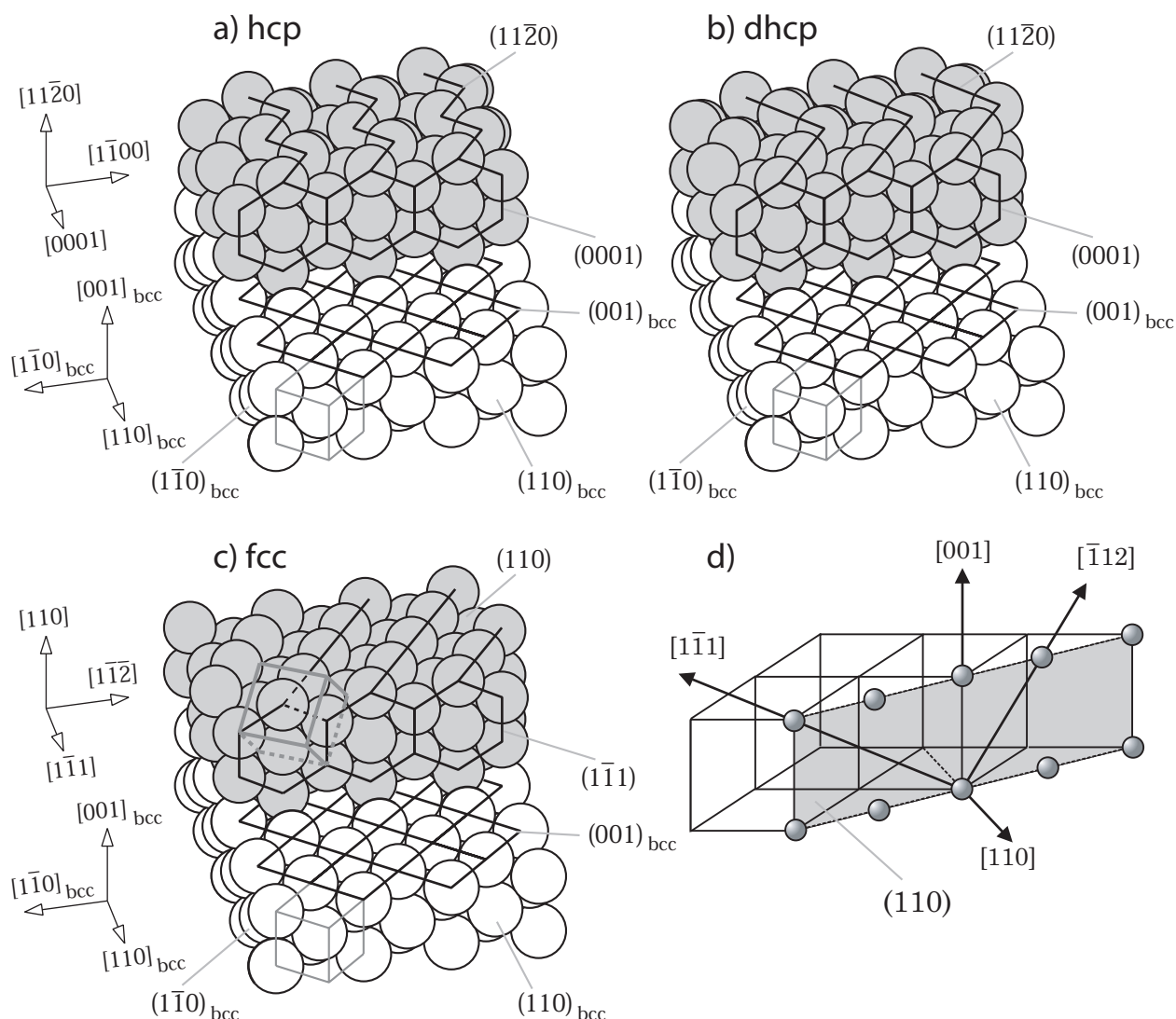
Nedávné experimenty s tenkými vrstvami Pd na površích wolframu a niobu s geometrií (001) ukázaly, že paladiový film na nich krystalizuje v hcp struktuře. Ta má u neporušeného monokrystalu vyšší energii než fcc struktura základního stavu [12, 13, 16, 17, 107]. Experimenty ukázaly, že růst vrstvy hcp krystalické modifikace Pd na kubickém substrátu W(001) probíhá ve dvou fázích. První dvě monovrstvy Pd filmu rostou pseudomorfně s wolframovým substrátem, který má kubickou prostorově centrovanou (body-centered cubic, bcc) strukturu. Další monovrstvy však už tvoří ostrůvky (domény) paladia s hcp strukturou. Tyto domény jsou obdélníkové (obr. 5.1). Jejich delší strana odpovídá krystalografickému směru [0001] hcp struktury, ve kterém je lepší shoda mřížkových parametrů filmu a substrátu.



Obrázek 5.1: Schematický pohled shora na obdélníkové Pd domény, tvořící strukturu hcp filmu na kubickém substrátu W(001). Rovina  $(11\bar{2}0)$  hcp filmu je rovnoběžná s rovinou (001) povrchu kubického substrátu [12, 108–110].

Schematický náčrt orientace hcp domén Pd filmu vzhledem ke kubickému W(001) substrátu ukazuje obr. 5.2a. Plyne z něj okamžitě, že na rozdíl od běžného postupu přípravy vrstev rostou těsně uspořádané (0001) roviny hcp filmu *kolmo* k povrchu substrátu. Epitaxní "misfit" ve směru [0001] pak umožňuje vynutit změnu vrstvení těchto rovin, a tak zavést určité množství vrstevných chyb do hcp struktury. Zařazením dostatečného množství vrstevných chyb do výchozího vrstvení (0001) rovin hcp struktury se dá docílit její změny na základní fcc nebo na dhcp strukturu (obr. 5.2).

## 5.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE



Obrázek 5.2: Náčrt orientace hcp, dhcp a uvažované fcc Pd vrstvy vůči povrchu substrátu W(001). Vrstvení těsně uspořádaných (0001) atomových rovin paladiového filmu je typu ABAB u struktury hcp (a), typu ABCBA (respektive ABAC) u struktury dhcp (b) a konečně typu ABCABC u struktury fcc (c). Schematický obrázek (d) ukazuje, že rovina  $(110)_{fcc}$  nahrazuje původní rovinu  $(11\bar{2}0)_{hcp}$  struktury.

Vrstvení těsně uspořádaných atomových rovin (0001) v hcp struktuře Pd filmu je typu ABAB. U dhcp struktury je vrstvení typu ABCB a u fcc struktury typu ABCABC. Podrobnější pohled na vrstvení rovin v těchto strukturách poskytuje obr. 5.3.

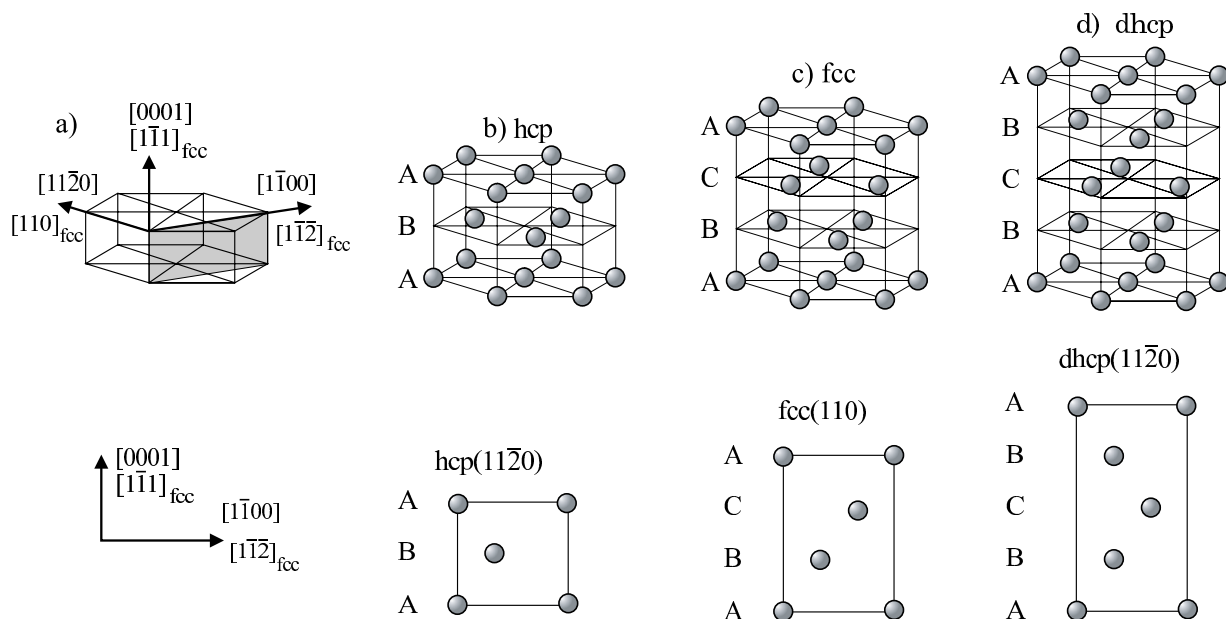
Dá se předpokládat, že nejsnazší cesta k uskutečnění transformace vychází hcp struktury do dhcp a popřípadě až do fcc struktury bude ta, při níž se nerozbije hexagonální uspořádání těsně uspořádaných rovin (0001). Vrstevné chyby, které je potřeba do výchozí hcp struktury vložit, nejsnáze vzniknou posunutím rovin (0001) po sobě.

## 5.2. Získané výsledky a jejich diskuse

### 5.2.1. Modely strukturních transformací

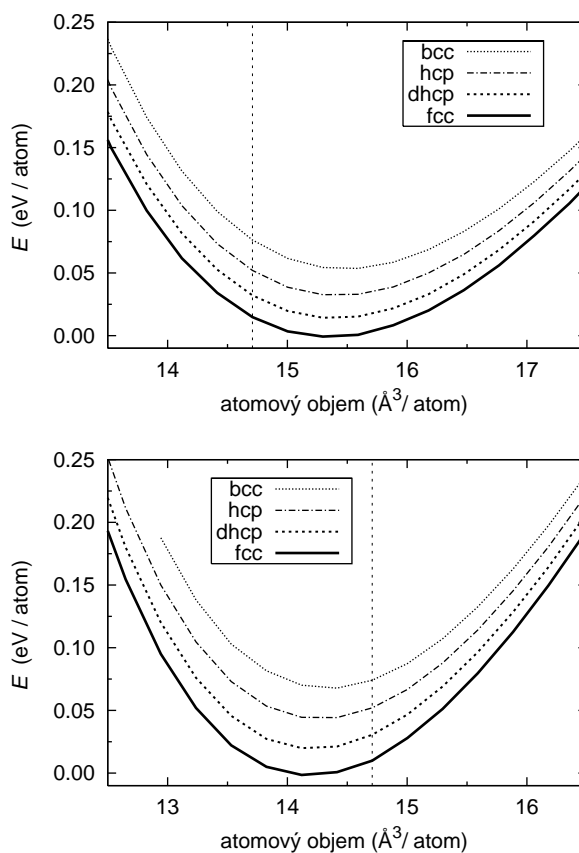
Části níže uvedených výsledků již byly prezentovány v pracích [111–113]. Dříve než popíšeme náš model strukturní transformace, je třeba zjistit rozdíly celkové energie všech tří struktur. Toho se dá dosáhnout tím, že se mění objem struktury a sleduje

## 5. TENKÉ VRSTVY PD NA KUBICKÝCH SUBSTRÁTECH W A NB



Obrázek 5.3: Podrobnější pohled na vrstvení atomových rovin v hcp, fcc a dhcp struktuře.

se příslušná změna její celkové energie (tzv. křivka energy-volume nebo E-V křivka). Pro aproximace GGA i LDA jsou tyto E-V křivky znázorněny na obr. 5.4. Protože fcc



Obrázek 5.4: Závislost celkové energie různých struktur Pd na jejich atomovém objemu (E-V křivky). Čárkovaně je vyznačen experimentální atomový objem  $14,708 \text{ Å}^3$ . Nahoře jsou uvedeny výsledky získané pomocí GGA, dole pomocí LDA.

## 5.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

mřížka paladia má experimentálně zjištěnou mřížkovou konstantu 3,8893 Å, je experimentální objem na atom u Pd 14,708 Å<sup>3</sup>. Z obrázku 5.4 plyne, že GGA nadhodnocuje rovnovážný atomový objem asi o 4 %, zatímco LDA ho o 4 % podhodnocuje. Bylo proto rozumné zvolit pro další modely transformace struktury s experimentálním atomovým objemem. To je potvrzeno i *in situ* pozorováním růstu paladiového filmu, kde se ukázalo, že si film svůj experimentálně naměřený atomový objem zachovává.

Pořadí E-V křivek (obr. 5.4) pak dává představu o energetické výhodnosti jednotlivých struktur. Nejnížší energii má struktura základního stavu, fcc. Následuje struktura dhcp, pak hcp a nejméně energiově výhodná je struktura bcc. Je proto logické, že se film po žíhání skutečně snaží zaujmout strukturu dhcp, protože je pro něj energiově výhodnější než výchozí hcp, která narostla při deponování filmu. Otázkou zůstává, proč nebyla pozorována fcc struktura Pd filmu na kubických substrátech s orientací vůči substrátu podle obr. 5.2 c). Odpověď může přinést až model strukturní transformace.

### 5.2.1.1. Transformace hcp – dhcp

Jak již bylo řečeno, považujeme za nejpravděpodobnější takovou transformaci, při které zůstanou těsně uspořádané (0001) atomové roviny zachovány. Otázkou je jejich vzájemná vzdálenost. Při změně původní hcp struktury na dhcp nejsou kladeny žádné podmínky na vzájemnou vzdálenost rovin (0001). Ta je ve skutečnosti určena epitaxním misfitem, to je přizpůsobením se vzdálenosti atomů meziatomovým vzdálenostem substrátu ve směru [110]<sub>bcc</sub>. Avšak přechod z původní hcp přímo do fcc struktury pouhým posuvem těsně uspořádaných rovin (zavedením periodických vrstevných chyb) vyžaduje, aby byla pro fcc strukturu mezirovinná vzdálenost taková, že se dosáhne kubické symetrie Pd filmu. To znamená, že mezirovinná vzdálenost  $c/2$  a vzdálenost nejbližších sousedů v těsně uspořádané (0001) rovině  $a$  musí být ve vztahu  $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.633$ . Hcp struktura s takovým poměrem  $c/a$  je ideální hcp struktura.

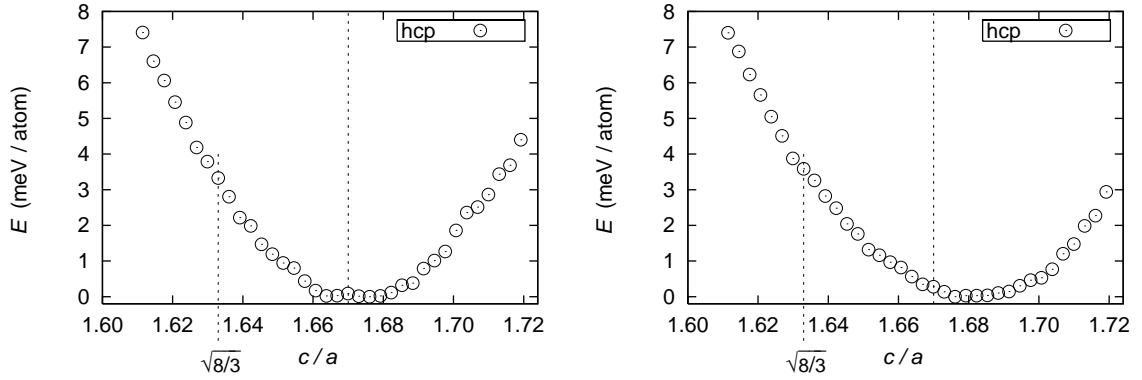
Modely umožňují měnit poměr  $c/a$  mřížkových parametrů hcp a dhcp struktury při zachování jejich atomového objemu. Zvětšování poměru  $c/a$  velmi připomíná uniaxiální deformaci krystalu. Obrázky 5.5 a 5.6 ukazují, že při relaxaci poměru mřížkových parametrů  $c/a$  hcp i dhcp struktury Pd filmu se jeho hodnota posouvá od ideální hodnoty směrem nahoru. Hodnota tohoto poměru u hcp struktury vypočítaná v rámci GGA (obr. 5.5) souhlasí s experimentálním výsledkem 1,67 naměřeným metodou RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) [114]. LDA poskytuje o něco větší hodnotu  $c/a = 1,68$ . U dhcp struktury je rovnovážný poměr mřížkových parametrů  $c/a$  částečně posunut zpět směrem k ideální hodnotě (asi 1,645 pro obě aproximace, obr. 5.6). Lze očekávat, že u fcc struktury bude rovnovážný poměr  $c/a$  totožný s ideálním. Jde zde o minimum celkové energie diktované symetrií [36].

Hodnota rovnovážného poměru  $c/a$  u hcp struktury vnáší světlo do otázky, je-li experimentálně naměřená hodnota  $c/a = 1,67$  vynucená misfitem s povrchem kubického substrátu W(001) nebo jde o vlastní poměr  $c/a$  hcp struktury paladiového krystalu, který bývá i u ostatních hcp prvků vyšší než ideální hodnota  $\sqrt{8/3}$ . Naše výpočty ukazují, že zde jde skutečně o vlastní poměr  $c/a$  hcp modifikace paladia.

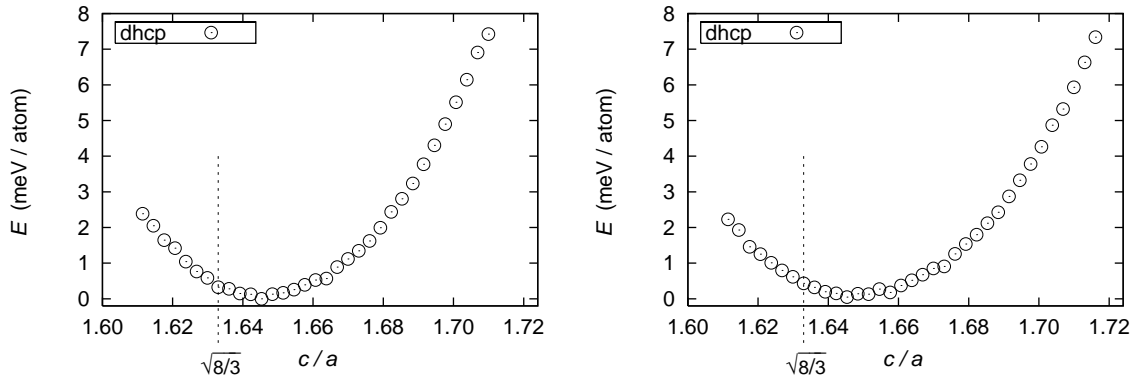
Neshodu mřížkových parametrů (misfit) mezi (11 $\bar{2}$ 0)<sub>hcp</sub> rovinou filmu a (001)<sub>bcc</sub> povrchem substrátu ve směru [0001] resp. [1 $\bar{1}$ 00] lze charakterizovat parametrem  $\Delta$ , odpovídajícím jejich rozdílu [13]. Tento parametr vychází z poměru  $\rho$  atomových poloměrů filmu a substrátu  $r$  a  $r_{\text{bcc}}$ :

$$\Delta_{[0001]} = \frac{\frac{c}{a} 2r}{\sqrt{\frac{8}{3}} 2r_{\text{bcc}}} - 1 = \frac{\frac{c}{a}}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \rho - 1, \quad (5.1)$$

## 5. TENKÉ VRSTVY PD NA KUBICKÝCH SUBSTRÁTECH W A NB



Obrázek 5.5: Závislost celkové energie hcp struktury Pd na poměru  $c/a$  jejich mřížkových parametrů při konstantním (experimentálním) objemu  $14,708 \text{ Å}^3/\text{atom}$ . Čárkovaně je vyznačen ideální ( $\sqrt{8/3}$ ) i experimentálně změřený (1,67) poměr mřížkových parametrů  $c/a$  pro hcp strukturu v Pd filmu. Vlevo jsou uvedeny výsledky získané pomocí GGA, vpravo pomocí LDA.



Obrázek 5.6: Závislost celkové energie dhcp struktury Pd na poměru  $c/a$  jejich mřížkových parametrů při konstantním (experimentálním) objemu  $14,708 \text{ Å}^3/\text{atom}$ . Čárkovaně je vyznačen ideální ( $\sqrt{8/3}$ ) poměr mřížkových parametrů  $c/a$ . Vlevo jsou uvedeny výsledky získané pomocí GGA, vpravo pomocí LDA.

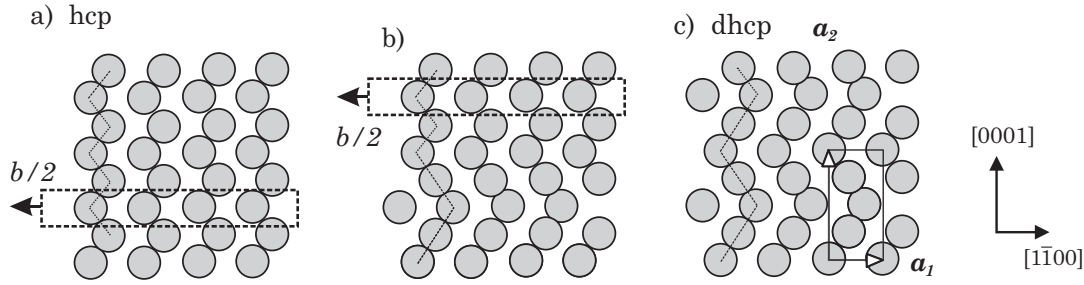
$$\Delta_{[1\bar{1}00]} = \frac{2\sqrt{3}r}{\sqrt{\frac{8}{3}} 2r_{\text{bcc}}} - 1 = \frac{3}{4}\sqrt{2}\rho - 1. \quad (5.2)$$

Atomové poloměry Pd a W jsou téměř stejné ( $\rho = 1.003647$ ). Pokud by tedy hcp struktura měla ideální poměr  $c/a = \sqrt{8/3}$ , pak by byla případná přesná shoda meziatomových vzdáleností v jednom směru (např.  $[1\bar{1}00]$ ) vyvážena neshodou (misfitem) okolo 6,5 % ve zbývajícím druhém směru  $[0001]$ . Protože je však rovnovážný poměr blízký experimentálnímu ( $c/a = 1,67$ ), tak se misfit v druhém směru  $[0001]$  takto redukuje jen na 3,7 %.

Začneme nyní modelovat experimentálně pozorovanou strukturní transformaci Pd filmu z výchozí hcp struktury do struktury dhcp. Navržený model počítá s posunem každé čtvrté atomové roviny (0001) ve směru  $[\bar{1}100]$  o vzdálenost  $b/2 = d_{\text{NN}}/\sqrt{3}$ , kde  $d_{\text{NN}} = 2,75 \text{ Å}$  je vzdálenost nejbližších sousedů v těsně uspořádané rovině (0001). Model strukturní transformace, označený pracovníě jako Path-4, znázorňuje obr. 5.7.

Celou strukturní změnu lze popsat v rámci jediné elementární buňky, vytyčené třemi Bravaisovými vektory  $a_1, a_2, a_3$  (vektor  $a_3$  míří kolmo k rovině obrázku 5.7). Tyto vektory jsou určeny v kartézské soustavě  $e_1 = (1, 0, 0)$ ,  $e_2 = (0, 1, 0)$ ,  $e_3 = (0, 0, 1)$  mřížkovými parametry  $a$  a  $c$  hcp mřížky. Počítáme profil celkové energie jak v modelu s ideálním poměrem  $c/a = \sqrt{8/3}$ , tak i v modelu s experimentálním poměrem  $c/a =$

## 5.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE



Obrázek 5.7: Model strukturní transformace Pd filmu ze struktury hcp do dhcp (Path-4). Každá čtvrtá těsně uspořádaná rovina (0001) se posune ve směru  $[1\bar{1}00]$  o vzdálenost  $b/2 = d_{\text{NN}}/\sqrt{3}$ , kde  $d_{\text{NN}} = 2,75 \text{ \AA}$  je vzdálenost nejbližších sousedů ve struktuře.

1, 67. Přesné určení Bravaisových vektorů buňky a polohy atomů v této buňce během transformace struktury hcp do dhcp struktury znázorňuje Tab. 5.1.

Tabulka 5.1: Bravaisovy vektory ohraničující elementární buňku  $a_1, a_2, a_3$  a polohy atomů v buňce během transformace z výchozí hcp do dhcp struktury. Polohy atomů jsou vyjádřeny jako  $xa_1 + ya_2 + za_3$ . Parametr  $p$  udává míru vzájemného posunu těsně uspořádaných atomových rovin (0001). Hodnota  $p = 0$  odpovídá hcp struktuře, zatímco hodnota  $p = 12$  odpovídá výsledné struktuře dhcp.

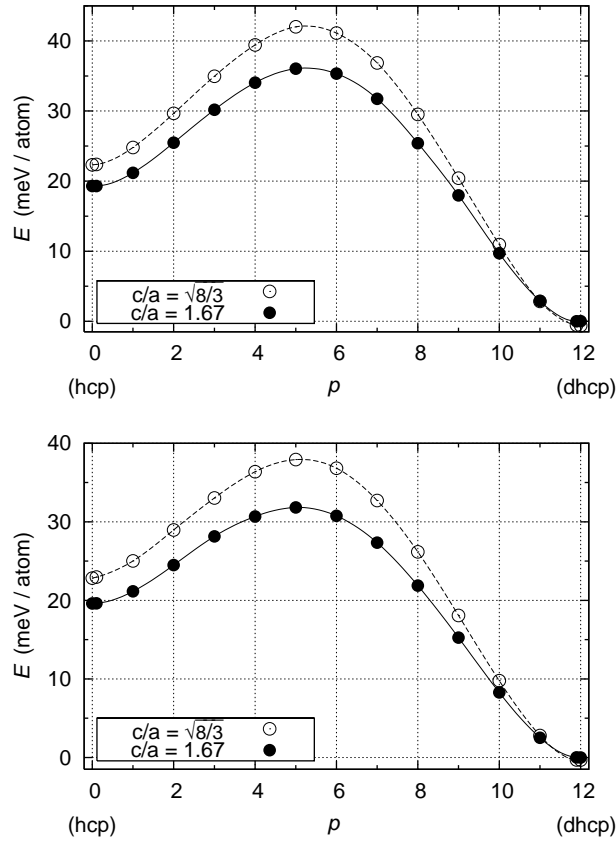
	$x$	$y$	$z$
	(0,	0,	0)
	(1/2,	0,	1/2)
$a_1 = a\sqrt{3}e_1$	(2/6,	1/4,	0)
$a_2 = 2ce_2$	(5/6,	1/4,	1/2)
$a_3 = ae_3$	(0 - $p/36$ ,	1/2,	0)
	(1/2 - $p/36$ ,	1/2,	1/2)
	(2/6,	3/4,	0)
	(5/6,	3/4,	1/2)

Profily celkové energie během strukturní transformace (pro hodnoty parametru  $p$  úměrnému posunu rovin (0001) v rozmezí mezi 0 (hcp) a 12 (dhcp)) jsou znázorněny na obr. 5.8. Jsou uvažovány dva modely transformace s různým poměrem mřížkových parametrů původní hcp struktury  $c/a$ : ideálním i experimentálním. Energiové profily napovídají, že je třeba při transformaci struktury hcp do dhcp struktury překonat energiovou bariéru. Její hodnota je menší pro experimentální poměr  $c/a$ . To je dáno faktem, že větší vzájemná vzdálenost posouvajících se atomových rovin (0001) umenší odpudivé síly mezi atomy, které se dostanou nejbližší k sobě. Výpočet v rámci LDA poskytuje o něco menší hodnotu energiové bariéry: 12,2 meV/atom pro experimentální poměr  $c/a$ , zatímco v rámci GGA obdržíme pro experimentální poměr  $c/a$  16,8 meV/atom. Hodnoty vypočtených energiových bariér jsou uvedeny v Tab. 5.2.

Získané výsledky dávají představu o správnosti použitého modelu. Strukturní transformace Pd filmů na substrátu W(001) nastává buď při jejich žhání na 400 K nebo již za pokojové teploty u filmů silnějších než 100 monovrstev. Hrubý odhad teploty, za které se dá překonat energiová bariéra (vezmeme-li průměrnou hodnotu 14,5 meV/atom) je  $T = E/k_B \approx 168 \text{ K}$ . To je poměrně nízká teplota ( $-105^\circ \text{C}$ ), ale jde pouze o hrubý odhad, který řádově odpovídá experimentu.

Výška energiové bariéry se dá porovnat s předchozími výpočty, které studovaly výšku energiové bariéry a energii vrstevné chyby při skluzu paladiových atomových ro-

## 5. TENKÉ VRSTVY PD NA KUBICKÝCH SUBSTRÁTECH W A NB



Obrázek 5.8: Průběh celkové energie Pd během strukturní transformace z původní hcp ( $p = 0$ ) do výsledné dhcp ( $p = 12$ ) struktury. Jsou uvažovány dva modely s poměrem mřížkových parametrů původní hcp struktury  $c/a$ , ideálním i experimentálním. Nahoře jsou uvedeny výsledky získané pomocí GGA, dole pomocí LDA.

Tabulka 5.2: Výška energiové bariéry, kterou je nutno překonat během transformace z hcp do dhcp struktury (v meV/atom). Jsou uvažovány dva modely: jeden s ideálním poměrem  $c/a$  a druhý s experimentálním.

E (meV/atom)	$c/a = \sqrt{8/3}$	$c/a = 1,67$
GGA	19,7	16,8
LDA	15,1	12,2

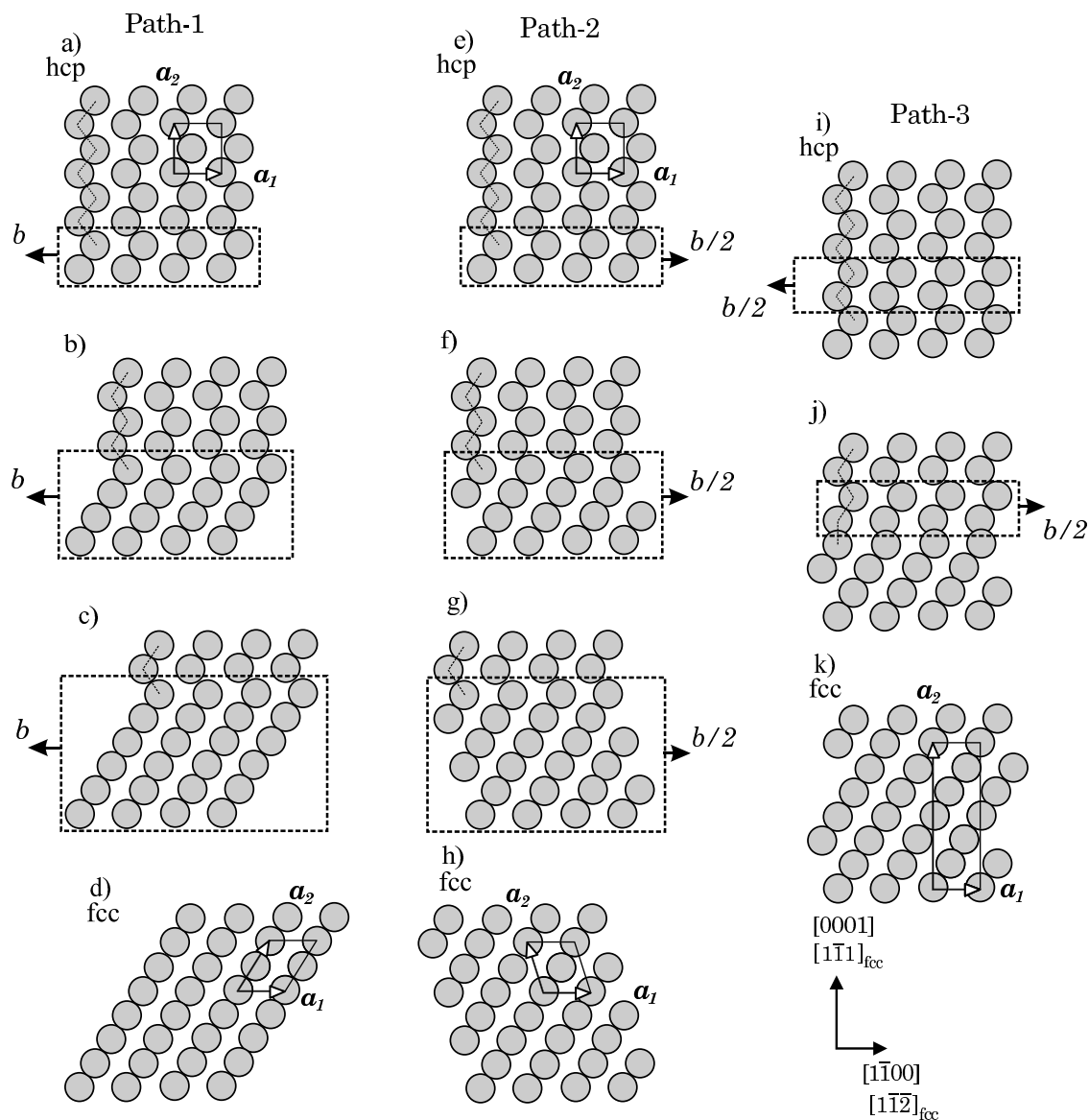
vin  $(11\bar{1})_{\text{fcc}}$ , (ty odpovídají rovinám (0001) hcp Pd filmu) ve směru  $\langle 112 \rangle$  [115]. V tomto modelu, řešeném metodou těsné vazby, byla ovšem elementární buňka navržena jako supercelá obsahující 12 těsně uspořádaných  $(11\bar{1})$  rovin. Zatímco jejich výchozí vrstvení bylo typu ABC|ABC (| značí rovinu skluzu), konečné bylo ABC|BCA. Výška energiové bariéry v takovém modelu (ne přesně odpovídajícímu našemu) vyšla  $231 \text{ mJ/m}^2$ , což je asi  $94,5 \text{ meV/atom}$ .

### 5.2.1.2. Transformace hcp – fcc

Nastává otázka, je li možné, aby se Pd film transformoval přímo do své základní struktury fcc. Navržené modely takové strukturní transformace jsou hned tři. První z nich (označený pracovníě jako Path-1) počítá s posunem dvojic těsně uspořádaných rovin (0001) ve směru  $[\bar{1}100]$  o vzdálenost  $b = 2(d_{\text{NN}}\sqrt{3})/3$ . Podrobněji je znázorněn na

## 5.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

obrázku 5.9a–d. Druhý model (Path-2, obr. 5.9e–h) naopak počítá s posunem těsně uspořádaných rovin (0001) v opačném směru  $[1\bar{1}00]$  o poloviční vzdálenost  $b/2$ . Třetí model (Path-3, obr. 5.9i–k) počítá se vzájemnými posuny rovin (0001), a to oběma směry opět o vzdálenost  $b/2$ . Všechny tři modely jsou popsány změnami poloh atomů v rámci elementární buňky. U Path-1 a Path-2 se tato buňka v průběhu transformace z hcp na fcc strukturu mění z ortorombické na monoklinickou. U modelu Path-3 se její tvar v celém průběhu transformace nemění. Popis elementárních buňek a poloh atomů v nich jsou uvedeny v tabulkách 5.3, 5.4 a 5.5.



Obrázek 5.9: Model strukturní transformace tenké vrstvy Pd z výchozí struktury hcp do fcc struktury základního stavu pomocí vzájemného posunu dvojic těsně uspořádaných rovin (0001) po sobě. První model (Path-1 na panelech a–d) počítá s posuvy těchto dvojic ve směru  $[1\bar{1}00]$  o vzdálenost  $b = 2(d_{NN}\sqrt{3})/3$ . Druhý model (Path-2 na panelech e–h) uvažuje s posuvy dvojic v opačném směru  $[11\bar{0}0]$  o vzdálenost  $b/2$ . Poslední model (Path-3 na panelech i–k) uvažuje posuv dvojic rovin oběma směry o vzdálenost  $b/2$ .

Namísto postupných zavádění vrstevných chyb mezi dvojicemi rovin zde uvažujeme posun všech rovin (0001) zároveň. To vyžaduje, aby se elementární buňka popisující transformaci podle Path-1 a Path-2 měnila v jejím průběhu z ortorombické na monoklinickou. Pouze v případě třetího modelu (Path-3) zůstává ortorombická buňka neměnná v celém průběhu transformace struktury.



## 5. TENKÉ VRSTVY PD NA KUBICKÝCH SUBSTRÁTECH W A NB

Tabulka 5.3: Bravaisovy vektory ( $a_1, a_2, a_3$ ) elementární buňky a polohy atomů v této buňce pro model Path-1. Zde  $c$  a  $a$  jsou opět mřížkové konstanty původní hcp struktury. Bravaisovy vektory buňky jsou vyjádřeny v kartézské souřadné soustavě s jednotkovými vektory  $e_1, e_2, e_3$ :  $e_1 = (1, 0, 0)$   $e_2 = (0, 1, 0)$  a  $e_3 = (0, 0, 1)$ . Polohy atomů jsou vyjádřeny jako  $xa_1 + ya_2 + za_3$ .  $p$  je parametr strukturní transformace úměrný posunu rovin (0001). Pro  $p = 0$  máme hcp strukturu, zatímco pro  $p = 12$  strukturu fcc.

	$x$	$y$	$z$
$a_1 = a\sqrt{3}e_1$	(0,	0,	0)
$a_2 = ce_2 + \frac{p}{12}2a\frac{\sqrt{3}}{3}e_1$	(1/2,	0,	1/2)
$a_3 = ae_3$	(2/6 - $p/36$ ,	1/2,	0)
	(5/6 - $p/36$ ,	1/2,	1/2)

Tabulka 5.4: Bravaisovy vektory elementární buňky ( $a_1, a_2, a_3$ ) a polohy atomů v této buňce, které popisují model transformace hcp struktury do fcc struktury podle modelu Path-2.

	$x$	$y$	$z$
$a_1 = a\sqrt{3}e_1$	(0,	0,	0)
$a_2 = ce_2 - \frac{p}{12}a\frac{\sqrt{3}}{3}e_1$	(1/2,	0,	1/2)
$a_3 = ae_3$	(2/6 + $p/72$ ,	1/2,	0)
	(5/6 + $p/72$ ,	1/2,	1/2)

Tabulka 5.5: Bravaisovy vektory elementární buňky ( $a_1, a_2, a_3$ ) a polohy atomů v této buňce, které popisují transformace výchozí hcp struktury do fcc struktury podle modelu Path-3.

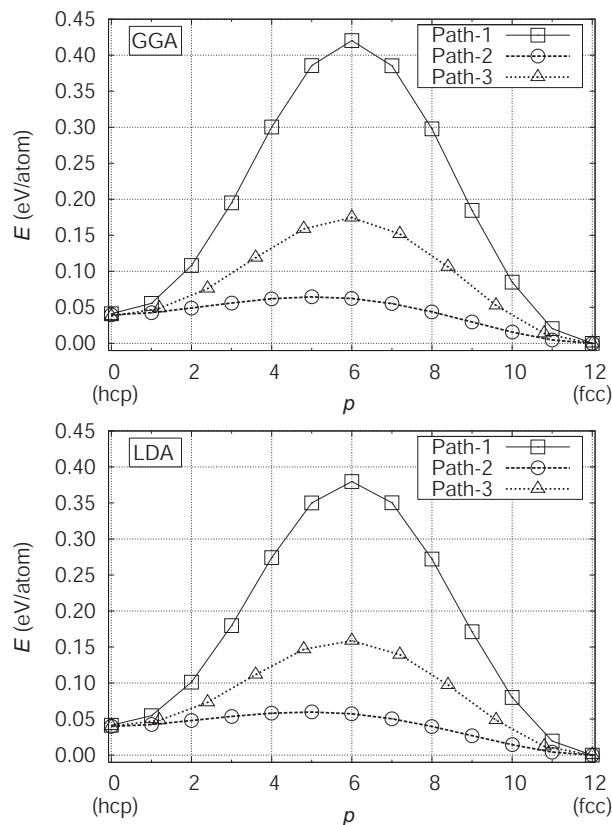
	$x$	$y$	$z$
	(0,	0,	0)
	(1/2,	0,	1/2)
	(2/6,	1/6,	0)
	(5/6,	1/6,	1/2)
$a_1 = a\sqrt{3}e_1$	(0 - $p/36$ ,	2/6,	0)
$a_2 = 3ce_2$	(1/2 - $p/36$ ,	2/6,	1/2)
$a_3 = ae_3$	(2/6 - $p/36$ ,	3/6,	0)
	(5/6 - $p/36$ ,	3/6,	1/2)
	(0 + $p/36$ ,	4/6,	0)
	(1/2 + $p/36$ ,	4/6,	1/2)
	(2/6 + $p/36$ ,	5/6,	0)
	(5/6 + $p/36$ ,	5/6,	1/2)

U všech tří modelů (Path-1, Path-2 i Path-3) jsme uvažovali ideální výchozí strukturu hcp, aby se mohla transformace uskutečnit pouze posunem (skluzem) atomových rovin po sobě a nevyžadovala žádnou dodatečnou úpravu poměru  $c/a$  mřížkových parametrů (například uniaxiální deformací ve směru [0001]). I tyto schématické modely mají velkou vypovídací hodnotu o tom, který model transformace je správně navržený.

Dá se usuzovat, že při změně struktury podle modelu Path-1 se atomy v rovině skluzu dostanou velmi blízko k sobě. Dvě (0001) roviny, které se zrovna proti sobě vzájemně posouvají, budou mít totiž v jednom okamžiku atomy v pozici "on top", tedy přesně naproti sobě. Silná coulombická interakce je tedy bude od sebe odpuzovat. Na její překonání bude proto nutné velké množství aktivační energie. To potvrzují i výsledky výpočtů pro Path-1 na obr. 5.10. Aktivační energie, která by překonala

## 5.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

bariéru mezi hcp a fcc strukturou, by musela být vyšší než 380 meV/atom (GGA) resp. 338 meV/atom (LDA). I hrubý odhad teploty, při které by se strukturní transformace mohla uskutečnit ( $T = E/k_B = 3922$  K (= 3649 °C pro LDA) přesahuje teplotu tání Pd 2963 °C a prakticky vylučuje možnost takové transformace struktury.



Obrázek 5.10: Profil celkové energie v průběhu transformace výchozí struktury hcp do struktury fcc podle modelů Path-1, Path-2 a Path-3. Nahoře jsou uvedeny výsledky získané pomocí GGA, dole pomocí LDA. Hodnota parametru posuvu rovin  $p = 0$  odpovídá výchozí hcp struktuře, hodnota  $p = 12$  pak fcc struktuře.

Stejně je na tom i model Path-3, ve kterém se také v jednom okamžiku hodně přiblíží atomy v těsně uspořádaných rovinách (0001), které se proti sobě posunou při skluzu. Aktivační energie nutná k překonání energiové bariéry mezi výchozí hcp a výslednou fcc strukturou je zde poněkud nižší: 134 meV/atom (GGA) resp. 119 meV/atom (LDA). Odhad teploty pro LDA dává 1381 K (tj. 1108 °C). I tato teplota je opět příliš vysoká, a proto se i tento model strukturní transformace nebude ve skutečnosti realizovat.

Jiná je situace u modelu Path-2. Výška energiové bariéry mezi výchozí hcp a konečnou fcc strukturou je zde slibně nízká: 25 meV/atom (GGA) resp. 20 meV/atom (LDA) a aktivační energie nutná k přechodu krystalu hcp Pd do krystalu fcc Pd řádově odpovídá aktivační energii transformace výchozí hcp struktury do struktury dhcp. Problémem je, že taková transformace nebyla oproti očekávání experimentálně pozorována. Paladiové filmy se strukturou hcp nebo dhcp zůstávaly stabilní i tehdy, když

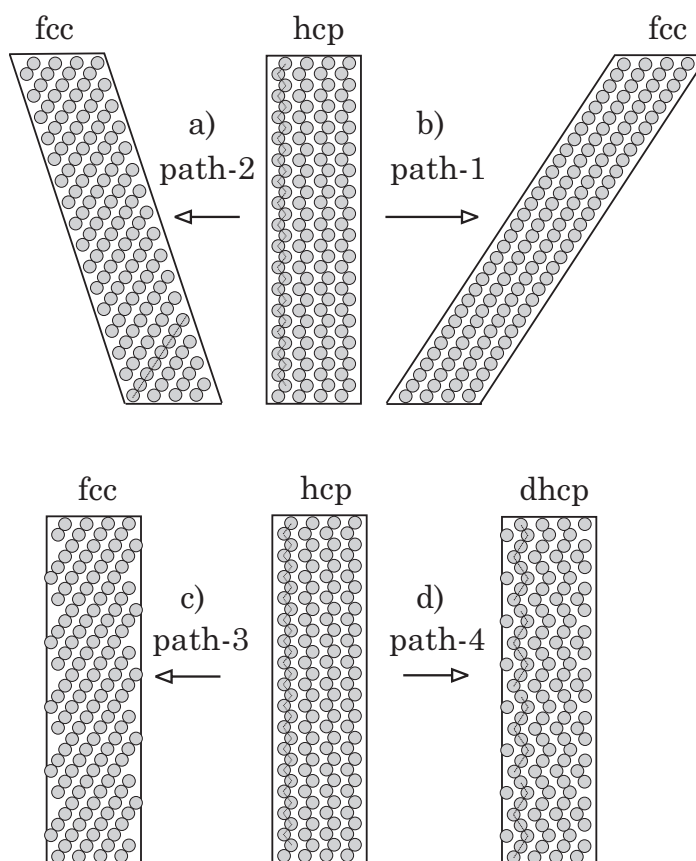
- byl Pd film žhán [12],
- nemohl být růst filmu ovlivněn epitaxi se substrátem (u horních vrstev filmů silnějším než 100 monovrstev) a dokonce i když

- byl Pd film odtržen od substrátu, a tím se zrušila jakákoliv vazba na strukturu substrátu [12, 108, 109].

### 5.2.1.3. Diskuse stability hcp a dhcp Pd vrstev

Tato značná stabilita hcp a dhcp krystalické modifikace v tenkých Pd vrstvách na kubických substrátech překvapuje. Už proto, že se dalo očekávat, že by přece jen alespoň horní monovrstvy dostatečně silného filmu (více jak 100 monovrstev) mohly zahájit růst ve své základní struktuře fcc. Protože se tak nestane, je třeba hledat příčinu stability struktury hcp (dhcp) filmu i jinde než v interakci filmu s povrchem substrátu.

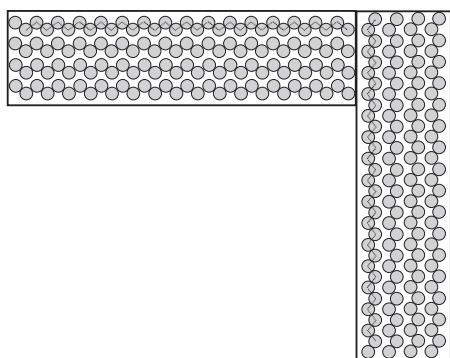
Ukazuje se, že tato příčina tkví právě v doménovém uspořádání Pd filmu (obr. 5.1). Jediný model strukturní transformace, který dává přijatelnou výšku energiové bariéry mezi hcp a fcc strukturou pro monokrystal Pd, vyžaduje značný transport materiálu v každé doméně Pd filmu (obr. 5.11). (Podobně je na tom i model Path-1, který už jsme předem vyloučili). Tento transport materiálu by byl bržděn interakcí filmu s povrchem substrátu. Hlavně by však došlo ke značné změně tvaru každé Pd domény. Protože domény spolu sousedí, je taková změna nemožná z důvodu kolize jednotlivých domén (obr. 5.12). Promíchání atomů jednotlivých domén by stálo takové množství aktivací energie navíc, že můžeme i model Path-2 vyloučit.



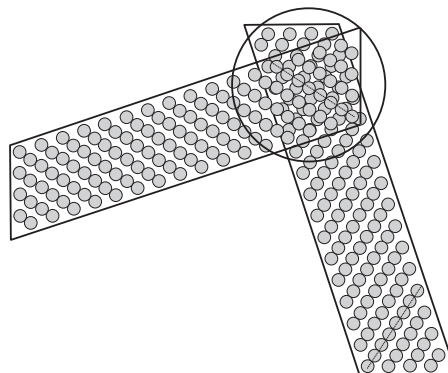
Obrázek 5.11: Transport materiálu a následná změna tvaru obdélníkových domén při transformaci výchozí hcp struktury do struktury fcc podle modelů Path-1, Path-2 a Path-3. Pro srovnání je znázorněn i velmi malý transport materiálu při transformaci hcp struktury do dhcp struktury (Path-4).

## 5.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

a) dvě ortogonální hcp domény



b) tyto domény po Path-2



Obrázek 5.12: V případě transformace výchozí hcp struktury do fcc struktury podle modelu Path-2 (i Path-1) by došlo ke kolizi a zničení původních obdélníkových domén hcp modifikace Pd.

Naopak u modelů Path-3 a Path-4 je transport materiálu velmi malý, a také respektuje doménovou strukturu Pd filmu. Protože však strukturní transformace podle modelu Path-3 vyžaduje příliš velkou aktivační energii ke svému uskutečnění, zbývá jediná možná strukturní transformace, proveditelná pouhým posunem těsně uspořádaných atomových rovin (0001) po sobě podle modelu Path-4. Je to právě experimentálně pozorovaná transformace hcp struktury do struktury dhcp [16, 17].

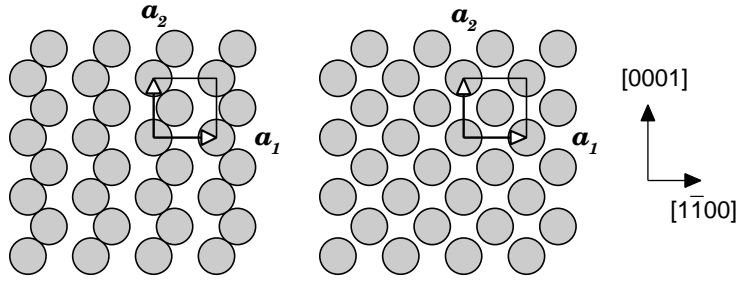
Tato situace velmi připomíná stabilizaci vysokoteplotních struktur kobaltu [26, 27] a železa [28, 29] za nízkých teplot díky zjemnění zrna pod kritickou hranici (20 nm pro kobalt a 10 nm pro železo). V případě paladiové tenké vrstvy působí hranice domén stejně jako hranice zrn ve velmi jemnozrnných materiálech, a to jako inhibitory transformace materiálu do základní struktury.

### 5.2.1.4. Transformace hcp – fcc v doménovém uspořádání vrstvy

Každá změna struktury Pd filmu, která se má skutečně realizovat, musí tedy respektovat a zachovat jeho doménové uspořádání. Přesto se experimentálně podařilo zjistit výskyt Pd vrstvy na kubickém substrátu niobu Nb(001), který, ačkoliv původně rostl v hcp krystalické modifikaci, změnil svoji strukturu na základní fcc [114]. Ovšem oproti modelu transformace podle Path-2 a oproti uvažované orientaci fcc filmu vůči kubickému substrátu (obr. 5.2 c) měl tento Pd film výslednou fcc strukturu orientovanou tak, že rovina (001)<sub>fcc</sub> byla rovnoběžná s povrchem niobového substrátu Nb(001).

Ukazuje se, že model, který by uspokojivě vysvětlil transformaci hcp struktury do fcc struktury a přitom bral v potaz neměnné doménové uspořádání hcp struktury Pd filmu, musí zahrnovat nejen posuny těsně uspořádaných atomových rovin (0001) po sobě, ale i kombinaci dvou uniaxiálních deformací krystalu hcp Pd. Začneme s první částí transformace, tj. s posunem těsně uspořádaných rovin (0001) ve směru  $[1\bar{1}00]$ , tentokrát o vzdálenost  $b/4 = d_{NN}\sqrt{3}/6$ , jak ukazuje obr. 5.13. Bravaisovy vektory elementární buňky modelu strukturní transformace z hcp do hexagonální struktury s nestabilním uspořádáním rovin i polohy atomů v této buňce jsou uvedeny v tabulce 5.6.

Podobně jako u modelu transformace hcp struktury do dhcp struktury byly i zde uvažovány dva modely transformace z hcp struktury do struktury hexagonální s nestabilním uspořádáním rovin. Jeden měl ideální poměr mřížkových parametrů  $c/a$  původní hcp struktury ( $c/a = \sqrt{8/3}$ ), zatímco druhý měl experimentálně naměřenou hodnotu poměru mřížkových parametrů  $c/a = 1,67$ . Profily celkové energie paladiového krystalu v průběhu těchto transformací jsou znázorněny na obr. 5.14.



Obrázek 5.13: Model první části transformace výchozí hcp struktury do fcc struktury, neboli transformace hcp struktury na strukturu hexagonální s nestabilním uspořádáním (0001) rovin. Model uvažuje posun každé druhé těsně uspořádané roviny (0001) ve směru  $[1\bar{1}00]$  o vzdálenost  $b/4 = d_{\text{NN}}\sqrt{3}/6$ . Elementární buňka zůstává po dobu transformace neměnná a mění se jen polohy atomů v ní.

Tabulka 5.6: Bravaisovy vektory  $a_1, a_2, a_3$  elementární buňky pro model transformace výchozí hcp struktury na hexagonální strukturu s nestabilním uspořádáním rovin (0001) a polohy atomů v této buňce. Parametr  $p$  je opět úměrný vzájemnému posunu těsně uspořádaných rovin (0001). Hodnota  $p = 0$  odpovídá hcp struktuře, zatímco hodnota  $p = 12$  odpovídá výsledné hexagonální struktuře s nestabilním uspořádáním rovin (0001).

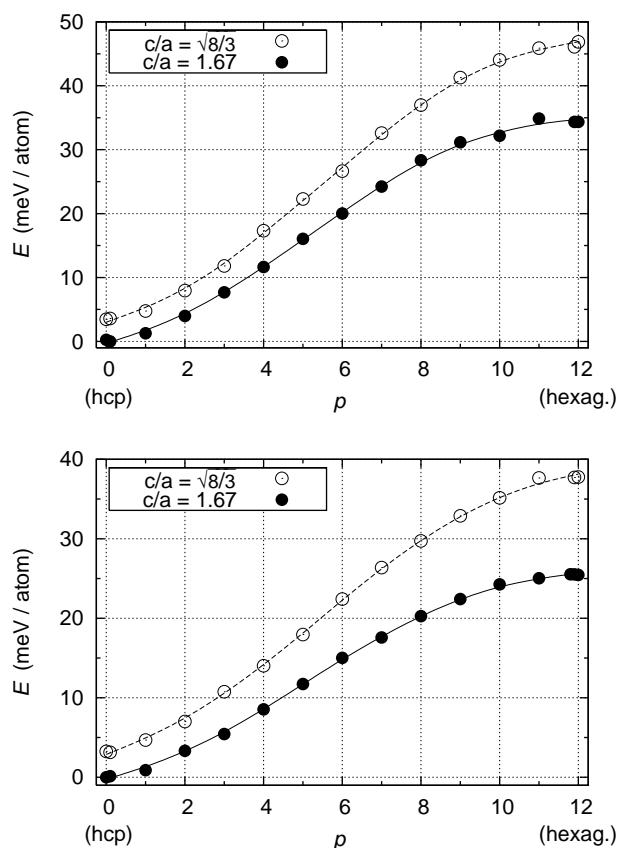
	$x$	$y$	$z$
$a_1 = a\sqrt{3}e_1$	(0,	0,	0)
$a_2 = ce_2$	(1/2,	0,	1/2)
$a_3 = ae_3$	(2/6 + $p/72$ ,	1/2,	0)
	(5/6 + $p/72$ ,	1/2,	1/2)

Ze struktury hexagonální s nestabilním uspořádáním rovin (0001) je již blízko ke struktuře  $\text{bct}_{10}$ , což je prostorově centrovaná tetragonální struktura (obr. 5.15). K tomu, aby se objevila čtyřčetná symetrie v původní rovině  $(11\bar{2}0)$  hexagonální struktury s nestabilním uspořádáním rovin, stačí jen jedna uniaxiální deformace této struktury ve směru  $[0001]$ . Budeme-li ji modelovat za konstantního atomového objemu (podobně jako při hledání rovnovážného poměru  $c/a$  hcp modifikace), zjistíme, že je potřeba jen menšího natažení hexagonální struktury ve směru  $[0001]$  tak, aby se poměr  $c/a$  hexagonální struktury zvýšil z experimentální hodnoty 1,67 pro hcp strukturu na  $\sqrt{3} \approx 1,732$ . Pak bude deformovaná struktura právě strukturou  $\text{bct}_{10}$  se čtyřčetnou symetrií ve své rovině  $(001)_{\text{bct}}$ . Profil totální energie jako funkce poměru  $c/a$  mřížkových parametrů hexagonální struktury je znázorněn na obr. 5.16. Ukazuje, že minimum energie náleží (alespoň pro experimentální atomový objem Pd) poměru mřížkových parametrů  $c/a$  nižšímu než  $\sqrt{3}$ . Konkrétně je minimální energie příslušná poměru mřížkových parametrů  $c/a = 1,70$  pro GGA resp.  $c/a = 1,71$  pro LDA. Tedy přesto, že má struktura  $\text{bct}_{10}$  vyšší symetrii než ostatní struktury vyskytující se v průběhu deformace, jí neodpovídá minimum energie. Nejde tedy o tzv. symmetry-dictated minimum [36].

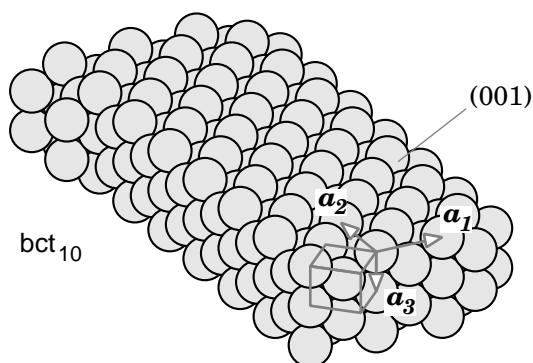
Druhou deformací, která již konečně dosáhne transformace Pd filmu do struktury fcc, je uniaxiální deformace ve směru  $[001]$  struktury  $\text{bct}_{10}$ . Jak ukazuje obr. 5.17, jde o známou Bainovu dráhu, znázorněnou již na obr. 2.3 na straně 9.

Bainova dráha pro různé materiály byla studována již dlouho. V našem případě umožňuje změnu struktury  $\text{bct}_{10}$  na bcc a dále na fcc. Její energiový profil za konstantního atomového objemu je znázorněn na obr. 5.17 vpravo.

## 5.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE



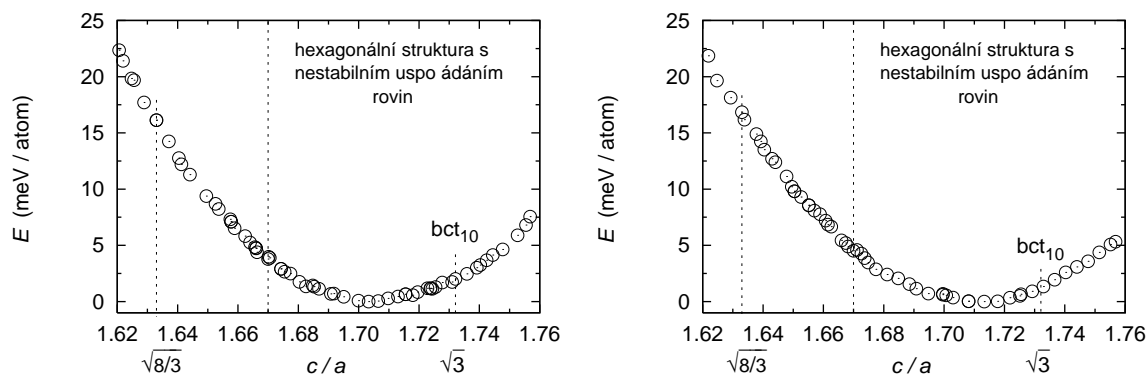
Obrázek 5.14: Profil celkové energie paladiového krystalu v průběhu transformace hcp struktury na hexagonální strukturu s nestabilním uspořádáním rovin (0001). Je vidět, že model s experimentálně naměřeným poměrem mřížkových parametrů  $c/a = 1,67$  původní hcp struktury potřebuje menší aktivační energii k posunu těsně uspořádaných rovin. Nahoře jsou uvedeny výsledky získané pomocí GGA, dole pomocí LDA.



Obrázek 5.15: Struktura  $bct_{10}$  v sobě kombinuje čtyřčetnou symetrii v rovině (001) a hexagonální symetrii původních těsně uspořádaných rovin, který jsou nyní rovinami (110) struktury  $bct_{10}$ . Bravaisovy vektory elementární buňky mají velikosti  $a_1/\sqrt{2} = a_2/\sqrt{2}$  a  $a_3$ .

Složením posunu těsně uspořádaných atomových rovin (0001) a dvou uniaxiálních deformací dostaneme výslednou transformaci Pd filmu ze struktury hcp do struktury fcc. Profil totální energie celého tohoto procesu je uveden na obr. 5.18.

Je vidět, že aktivační energie pro takovou transformaci struktury musí být větší než 34,5 meV/atom (GGA), resp. 24,8 meV/atom (LDA). Pro LDA odpovídá výška energiové bariéry oddělující hcp a fcc strukturu rozdílu energií mezi hcp a bcc struk-



Obrázek 5.16: Profil celkové energie Pd v hexagonální struktuře s nestabilním uspořádáním rovin (0001) v průběhu uniaxiální deformace ve směru [0001]. Svislé čárkované čáry vyznačují poměry mřížkových parametrů hexagonální buňky  $c/a$  odpovídající (co se týká tohoto poměru) ideální ( $c/a = \sqrt{8/3}$ ), experimentální ( $c/a = 1,67$ ) i  $bct_{10}$  struktuře ( $c/a = \sqrt{3} \approx 1,732$ ). Minimum celkové energie neodpovídá (pro experimentální atomový objem) struktuře  $bct_{10}$ , i když má tato struktura vyšší symetrii, než ostatní. Vlevo jsou uvedeny výsledky získané pomocí GGA, vpravo pomocí LDA.

turou. U GGA je situace trochu zkreslená tím, že GGA nadhodnocuje rovnovážný objem vůči experimentálnímu. Pro GGA jsou si tedy atomy Pd při experimentálním objemu více blízko u sebe. To má za následek zvýšení odhadu bariéry mezi strukturami o příslušnou hodnotu energie díky jejich coulombické repulzi.

Vypočítaná výška energiové bariéry platí pro monokrystal Pd. U tenké vrstvy je situace složitější. I když tento model transformace z hcp do fcc struktury zachovává doménové uspořádání Pd filmu a neruší ho, bude hrát roli, zejména při transformaci z  $bct_{10}$  do fcc struktury, epitaxní misfit mezi povrchem substrátu a (001) rovinou fcc struktury. Jejich meziatomové vzdálenosti se různí a napětí v tenké vrstvě, která se tím vyvolají, budou přispívat k dalšímu vzestupu aktivační energie, nutné pro transformaci struktury.

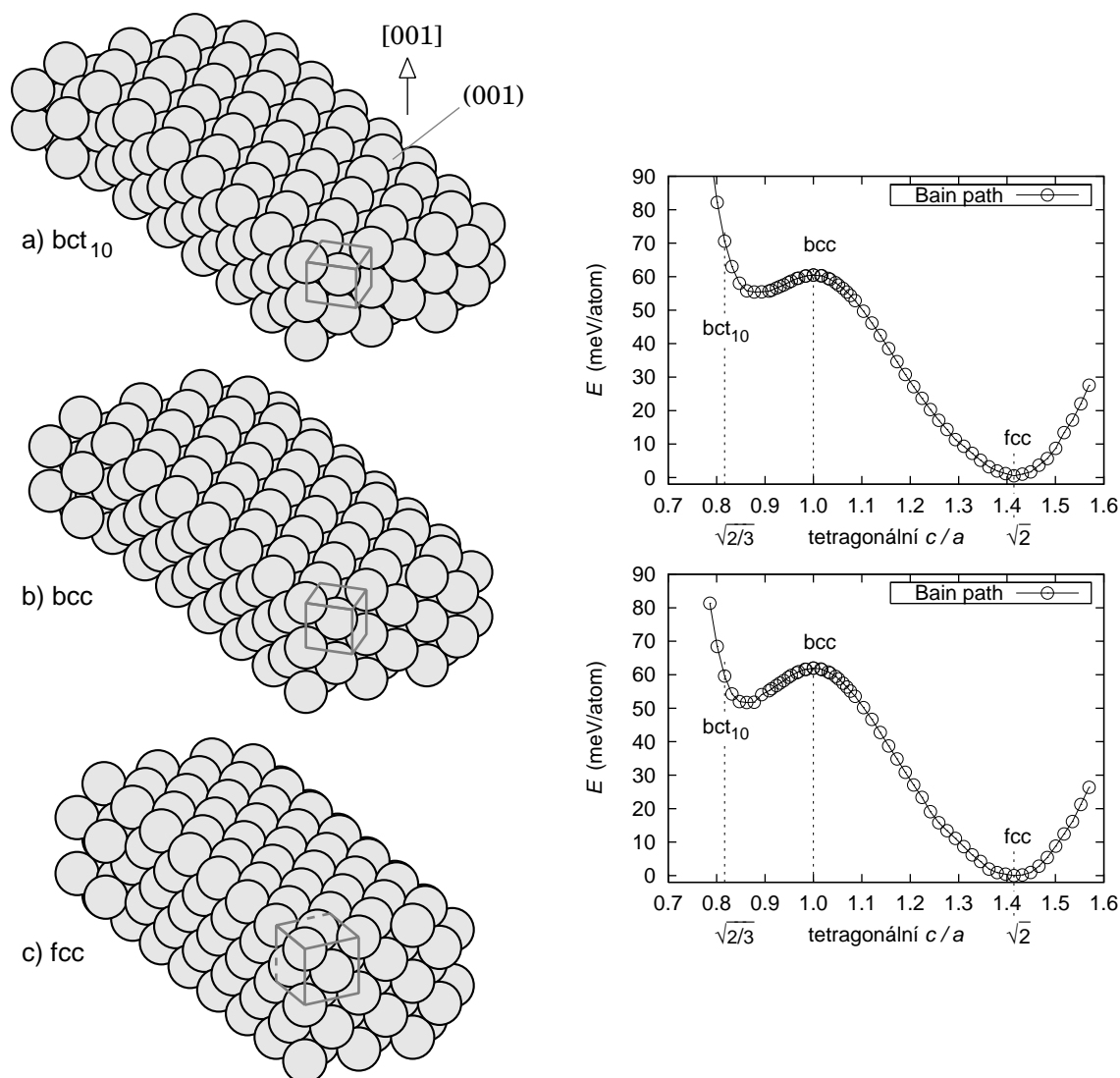
Schematický náčrt odhadu, jak se zvýší energiová bariéra mezi výchozí hcp a výslednou fcc strukturou v našem modelu transformace, ukazuje obr. 5.19. Lze předpokládat, že výška bariéry bude asi trojnásobná [114].

Z toho důvodu byla pozorována transformace Pd filmu z hcp do fcc struktury na substrátu Nb(001) jen tehdy, pokud byl film silnější než cca 100 monovrstev. Je to logické, neboť se vzrůstající tloušťkou filmu klesá vliv jeho interakce s povrchem substrátu.

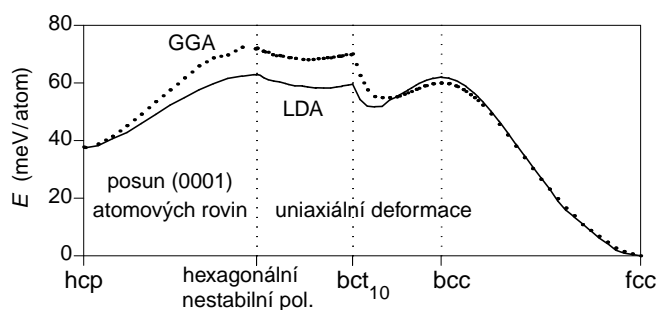
Navržený model transformace se nesnaží současně spojit dohromady posuny těsně uspořádaných rovin (0001) zároveň s uvažovanými uniaxiálními deformacemi. Pokud bychom k nim přidali i relaxaci objemu v průběhu takové transformace, obdrželi bychom profil celkové energie s nejmenší možnou energiovou bariérou (tzv. minimum energy path). To může být předmětem dalšího modelování. Zatím nám jde hlavně o to, spojit jednotlivé experimentálně se vyskytující struktury paladia možnými transformačními drahami.

Poznamenejme, že prostorově centrovaná tetragonální struktura byla připravena na wolframovém substrátu W(001), potaženém manganovým filmem, aby se zabránilo slévání Pd a W atomů při následném žhání [40]. 19 Å silná vrstva Pd připravená na takovém substrátu W(001) měla skutečně strukturu bct s tetragonálním poměrem mřížkových parametrů  $c/a$  mezi 0,92 až 0,95. Náš odhad tetragonálního poměru  $c/a$  pro konstantní experimentální objem Pd je  $c/a = 0,885$  (GGA) resp.  $c/a = 0,862$  (LDA) (tabulka 5.7). Tento údaj byl také porovnán s hodnotami vypočtenými již dříve [116], a to metodou FLAPW při současné relaxaci atomového objemu.

## 5.2. ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE



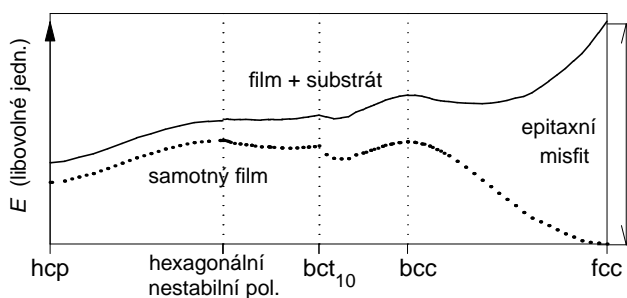
Obrázek 5.17: Vlevo: struktury  $bct_{10}$  (a), bcc (b) a fcc (c), jak se mění podél Bainovy dráhy. Bainova dráha je popsána tetragonálním poměrem  $c/a$  mřížkových parametrů prostorově centrované tetragonální struktury (a). U struktury  $bct_{10}$  je tetragonální poměr  $c/a$  roven  $\sqrt{2/3} \approx 0,816$ , u bcc struktury je  $c/a = 1$  a konečně u fcc struktury je  $c/a = \sqrt{2}$ . Vpravo: Profily celkové energie podél Bainovy dráhy pro Pd za konstantního atomového objemu. Nahoře jsou uvedeny výsledky získané pomocí GGA, dole pomocí LDA.



Obrázek 5.18: Energiový profil transformace výchozí struktury hcp Pd vrstvy na strukturu fcc pro obě aproximace.

Další výpočet (také s relaxací objemu) byl proveden metodou těsné vazby [117]. Tabulka 5.7 obsahuje také srovnání energií rovnovážné bct struktury s energií bcc





Obrázek 5.19: Předpověď vzrůstu energiové bariéry mezi strukturami hcp a fcc díky epitaxnímu misfitu. Povrch (001) bcc substrátu má jiné meziatomové vzdálenosti než s ním rovnoběžná rovina (001) výsledného fcc Pd filmu. To vyvolává napětí zvyšující energiovou bariéru mezi výchozí hcp a výslednou fcc strukturou.

Tabulka 5.7: Rovnovážný tetragonální poměr mřížkových parametrů  $c/a$  a výška energiové bariéry  $|E_{\text{bcc}} - E_{\text{bct}}|$  v meV/atom mezi bct a fcc strukturou Pd filmu.

	at. objem	$c/a$	$ E_{\text{bcc}} - E_{\text{bct}} $
tato práce (GGA)	experimentální	0,885	5,0
tato práce (LDA)	experimentální	0,862	10,3
Ref. [116] (GGA)	rovnovážný	0,879	6,0
Ref. [116] (LDA)	rovnovážný	0,916	3,8
Ref. [117] (těsná vazba)	rovnovážný	0,876	5,5

struktury. V tomto případě se s literárními údaji lépe shoduje náš výpočet v rámci GGA. Je vidět, že při stanovování výšky energiových bariér mezi strukturami hraje určitou roli i relaxace atomového objemu.

### 5.3. Shrnutí kapitoly

V této kapitole jsme úspěšně modelovali experimentálně zjištěnou strukturní transformaci hcp Pd filmu na kubickém substrátu W(001) do struktury dhcp [16, 17]. Tato transformace spočívala v posunu těsně uspořádaných rovin (0001) po sobě. Hlavní příčina, proč nezmění hcp Pd vrstva svoji strukturu na základní fcc, ale jen na dhcp (která je struktuře fcc více podobná), tkví v doménovém uspořádání hcp Pd filmu. Toto uspořádání nedovoluje rozsáhlou změnu tvaru Pd vrstvy, a tím silně stabilizuje hcp (popř. dhcp) Pd strukturu filmu.

Z výšky energiové bariéry profilu transformace z hcp do dhcp struktury Pd jsme zjistili aktivační energii této transformace: 16,8 meV/atom (GGA), resp. 12,2 meV/atom (LDA). Přibližný odhad teploty 168 K odpovídající průměrné hodnotě této aktivační energie platí pro nekonečný Pd krystal. Dodatečnou aktivační energii k uskutečnění strukturní transformace ve skutečné Pd vrstvě by vyžadoval vliv substrátu a také vliv doménového uspořádání vrstvy. Odhad pro nekonečný krystal však dobře souhlasí se zjištěním, že se již za pokojové teploty takto transformují hcp Pd vrstvy na substrátu W(001), které jsou silnější než cca 100 monovrstev. Tenčí vrstvy je předtím nutno vyžít na teplotu 400 K [17].

Podařilo se také najít pravděpodobný model transformace původní hcp struktury Pd vrstvy do základní struktury fcc. Aby model respektoval doménové uspořádání Pd filmu, bylo nutné uvažovat kromě posunu rovin (0001) výchozí hcp struktury i dvě uni-axiální deformace ve směru [0001] a [1120]. V průběhu všech modelových transformací struktury se zachovával atomový objem.

## 6. ZÁVĚR A VÝHLEDY

### 6.1. Závěr

Předložená dizertační práce je věnována stabilitě krystalické struktury paladia a vybraných disilicidů tranzitivních kovů. Tato stabilita byla studována rozbořem způsobů, jakými by se mohla struktura změnit, a následným odhadnutím aktivační energie změny z výšky bariéry profilu celkové energie během změny. Energiový profil v průběhu strukturních změn byl určen metodou Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) implementovanou v programu WIEN2k. Pro lepší kontrolu a nezávislost výsledků byly použity dvě aproximace pro výpočet výměnné a korelační energie elektronů v krystalu: aproximace lokální hustoty (LDA) a zobecněná gradientová aproximace (GGA).

V první části práce jsou studovány změny krystalické struktury u vybraných disilicidů tranzitivních kovů ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$  a  $\text{TiSi}_2$ ). Transformační dráhy byly navrženy tak, že se po sobě posunuly roviny s hexagonálním uspořádáním atomů, čímž bylo dosaženo spojení ideálních struktur  $\text{C11}_b$ , C40 a C54. Konkrétně se jednalo o roviny (110) ideální struktury  $\text{C11}_b$ , roviny (0001) ideální struktury C40 a roviny (100) ideální struktury C54.

I když nebyla prováděna souběžná relaxace vzdáleností těchto rovin ani objemu krystalu, mohli jsme posoudit reálnost těchto strukturních změn. Jejich aktivační energie se pohybovala od 1,0 eV/f.u. (f.u. zde znamená formula unit, tedy jeden atom tranzitivního kovu a dva atomy Si) pro transformaci mezi ideálními strukturami C40 a C54 v  $\text{TiSi}_2$  až po 2,5 eV/f.u. pro transformaci mezi ideálními strukturami  $\text{C11}_b$  a C54 v  $\text{MoSi}_2$ . Odhadovaná teplota transformace s nejnižší aktivační energií v  $\text{TiSi}_2$  je 3868 °C.  $\text{TiSi}_2$  však taje již při 1760 °C. Navíc neodpovídají *ideální* struktury  $\text{C11}_b$ , C40 a C54 skutečným základním strukturám  $\text{C11}_b$ , C40 a C54 pro  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$  a  $\text{TiSi}_2$ . Změna meziatomových vzdáleností by vyžadovala dodat další dodatečnou aktivační energii.

V případě modelových transformací disilicidů tranzitivních kovů bylo jednou z motivací získání údajů potřebných pro konstrukci semiempirických meziatomových potenciálů typu Bond Order (Bond Order Potentials, BOP). Srovnání energiových profilů během studovaných transformací získaných metodou FLAPW i pomocí semiempirických potenciálů umožní zpřesnit zejména popis odpudivého členu v BOP.

Druhá část práce vysvětluje experimentálně pozorovanou změnu hexagonální těsně uspořádané struktury tenké vrstvy Pd, která byla vypěstována na kubických substrátech W(001) a Nb(001). Pro její transformaci do dvojité hexagonální těsně uspořádané struktury byl navržen model spočívající v posunu těsně uspořádaných atomových rovin (0001). Ukázalo se, že tato transformace je možná, pokud se podaří dosáhnout aktivační energie alespoň 12,2 meV/atom (LDA), resp. 16,8 meV/atom (GGA). Odpovídající teplota této transformace byla zhruba odhadnuta ( $E = k_B T$ ) na 168 K (−105 °C). To souhlasí se skutečností, že hcp Pd film silnější než 100 monovrstev se na substrátu W(001) transformuje do struktury dhcp již za pokojové teploty. Tenčí filmy potřebují dodatečnou aktivační energii na překonání vlivu substrátu a musejí se vyžehat na 400 K (127 °C).

Transformace z hcp do dhcp struktury není jedinou experimentálně zkoumanou změnou struktury Pd filmů na kubických substrátech. Na substrátu Nb(001) lze dosáhnout transformaci původní hcp Pd vrstvy do základní fcc struktury paladia. I touto změnou se zabývaly naše modely. Vyšlo najevo, že pouhý posuv původních (0001) atomových rovin hcp struktury již nestačí k popisu transformace do fcc struktury. Důvodem k tomu je doménové uspořádání Pd filmu na kubických substrátech, které omezuje jakoukoliv rozsáhlejší změnu struktury Pd filmu. Byl proto navržen mo-

del, který respektuje doménové uspořádání vrstvy a nemění příliš tvar domén. Ukázali jsme, že kombinací posunu původních hcp (0001) atomových rovin po sobě a dvou uniaxiálních deformací se může hcp struktura Pd filmu změnit na základní strukturu fcc, aniž by se přitom porušila doménová struktura filmu. K samotné změně uvnitř vrstvy je třeba dodat aktivační energii 34,5 meV/atom (GGA), resp. 24,8 meV/atom (LDA). Ani v tomto případě nebyla prováděna relaxace atomového objemu Pd vrstvy. Nebylo to ani nutné, protože experimentálně měřený atomový objem Pd vrstvy zůstává v průběhu transformace prakticky konstantní. Odhadnutá aktivační energie pro transformaci samotné vrstvy je poněkud podhodnocená, vezme-li se v úvahu i vliv substrátu, zejména epitaxního misfitu mezi povrchem Nb substrátu a transformovanou fcc Pd vrstvou. Tento epitaxní misfit zvyšuje odhad aktivační energie transformace až trojnásobně.

Závěrem lze dodat, že tato práce přispěla k pochopení mechanismu změn struktury v krystalických materiálech, konkrétně v kovech a disilicidech tranzitivních kovů. Potvrdila vysokou stabilitu struktur disilicidů tranzitivních kovů a objasnila stabilitu hcp a dhcp struktury Pd filmů pěstovaných na kubických substrátech W(001) a Nb(001). Práce je také přínosem k víceúrovňovému modelování materiálů (Multiscale Modeling of Materials), protože propojuje výsledky získané metodou FLAPW na kvantově mechanické úrovni se semiempirickými meziatomovými potenciály typu Bond Order. Cíle práce byly v plném rozsahu splněny.

## 6.2. Výhledy

Hlavní překážkou pro použití disilicidů tranzitivních kovů v technické praxi je jejich křehkost za pokojových teplot. Právě hlubší porozumění deformačním mechanismům v těchto látkách může nejen poskytnout odpověď na příčiny této křehkosti, ale i navrhnout způsob, jak zlepšit jejich houževnatost. Zde mohou významně pomoci modelové studie vlastností rozlehlých poruch a pohybu dislokací pomocí semiempirických potenciálů typu BOP. Modelování takových poruch pomocí ab initio výpočtů prozatím není možné.

Zajímavou aplikací přípravy tenkých vrstev Pd s hcp strukturou je studium teoreticky předpovězeného výskytu feromagnetického uspořádání elektronů v hcp Pd vrstvě. Experimentálně se již podařilo prokázat feromagnetismus paladiových nanočástic. Úspěšná depozice Pd vrstvy s hcp strukturou na kubickém substrátu proto umožňuje experimentátorům zkoumat její magnetické vlastnosti. Z teoretického hlediska bude jistě přínosem např. studie magnetického momentu hcp struktury Pd v závislosti na jejím atomovém objemu i vzdálenosti (0001) těsně uspořádaných rovin. První výpočty v tomto směru jsme již provedli.

**LITERATURA**

- [1] D. G. Pettifor, *Bonding and Structure of Molecules and Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1995).
- [2] D. G. Pettifor, Phys. Rev. Lett. **63**, 2480 (1989).
- [3] M. Mrovec, D. Nguyen-Manh, D. G. Pettifor, and V. Vitek, Phys. Rev. B **69**, 094115 (2004).
- [4] D. Nguyen-Manh, D. G. Pettifor, and V. Vitek, Phys. Rev. Lett. **85**, 4136 (2000).
- [5] D. A. Pankhurst, D. Nguyen-Manh, and D. G. Pettifor, Phys. Rev. B **69**, 075113 (2004).
- [6] P. A. M. Dirac, Proc. Royal Soc. London **123**, 714 (1929).
- [7] D. J. Singh and L. Nordström, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method* (Springer, Berlin, 2006), 2nd ed.
- [8] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Methods: a Step-by-Step Introduction* (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium, 2002), (this book may be found at [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks)).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [11] Z. X. Guo, ed., *Multiscale Materials Modelling* (Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Cambridge, 2007).
- [12] E. Hüger, H. Wormeester, and E. Bauer, Surf. Sci. **438**, 185 (1999).
- [13] H. Wormeester, E. Hüger, and E. Bauer, Phys. Rev. Lett. **77**, 1540 (1996).
- [14] E. Hüger and K. Osuch, Phys. Rev. B **72**, 085432 (2005).
- [15] E. Hüger and K. Osuch, Europhys. Lett. **63**, 90 (2003).
- [16] J. Brona and A. Ciszewski, Appl. Surf. Sci. **222**, 432 (2004).
- [17] H. Wormeester, E. Hüger, and E. Bauer, Phys. Rev. B **54**, 17108 (1996).
- [18] A. de Siervo, E. De Biasi, F. Garcia, R. Landers, M. D. Martins, and W. A. A. Macedo, Phys. Rev. B **76**, 075432 (2007).
- [19] L. Ptáček a kolektiv, *Nauka o materiálu* (Akademické nakladatelství CERM, Brno, 2003).
- [20] C. S. Yoo, H. Cynn, P. Söderlind, and V. Iota, Phys. Rev. Lett. **84**, 4132 (2000).
- [21] D. Bancroft, E. Peterson, and S. Minshall, J. Appl. Phys. **27**, 291 (1956).
- [22] F. M. Wang and R. Ingalls, Phys. Rev. B **57**, 5647 (1998).
- [23] J. Pokluda, F. Kroupa a L. Obdržálek, *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek* (VUT, Brno, 1994).
- [24] K. Bhattacharya, S. Conti, G. Zanzotto, and J. Zimmer, Nature **428**, 55 (2004).

- [25] A. García-Junceda, C. Capdevila, F. G. Caballero, and C. G. de Andrés, *Scripta Mater.* **58**, 134 (2008).
- [26] Y. Rong, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **9**, 287 (2005).
- [27] J. Y. Huang, Y. K. Wu, and H. Q. Ye, *Acta Mater.* **44**, 1201 (1996).
- [28] W. Qin, T. Nagase, and Y. Umakoshi, *J. Appl. Phys.* **102**, 124303 (2007).
- [29] Q. Meng, N. Zhou, Y. Rong, S. Chen, and T. Y. Hsu, *Acta Mater.* **50**, 4536 (2002).
- [30] T. Waitz, V. Kazykhanov, and H. P. Karnthaler, *Acta Mater.* **52**, 137 (2004).
- [31] T. Waitz, *Acta Mater.* **53**, 2273 (2005).
- [32] T. Waitz, T. Antretter, F. D. Fischer, N. K. Simha, and H. P. Karnthaler, *J. Mech. Phys. Solids* **55**, 419 (2007).
- [33] O. Blaschko, V. Dmitriev, G. Krexner, and P. Tolédano, *Phys. Rev. B.* **59**, 9095 (1999).
- [34] Y. Chen, K. M. Ho, and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B.* **37**, 283 (1988).
- [35] C. Mailhot and A. K. McMahan, *Phys. Rev. B.* **44**, 11578 (1991).
- [36] P. J. Craievich, J. M. Sanchez, R. E. Watson, and M. Weinert, *Phys. Rev. B* **55**, 787 (1997).
- [37] M. J. Mehl, A. Aguayo, and L. L. Boyer, *Phys. Rev. B.* **70**, 014105 (2004).
- [38] P. M. Marcus, F. Jona, and S. L. Qiu, *Phys. Rev. B.* **66**, 064111 (2002).
- [39] F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B.* **65**, 155403 (2002).
- [40] X. Z. Ji, Y. Tian, and F. Jona, *Phys. Rev. B.* **65**, 155404 (2002).
- [41] H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, *Phys. Lett.* **100**, 191 (1984).
- [42] R. M. Wentzcovitch and H. Krakauer, *Phys. Rev. B.* **42**, 4563 (1990).
- [43] M. Friák, M. Šob, and V. Vitek, *Phys. Rev. B.* **63**, 052405 (2001).
- [44] M. Friák, Ph.D. Thesis, Masarykova univerzita, Brno (2002).
- [45] T. Kraft, P. M. Marcus, M. Methfessel, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **48**, 5886 (1993).
- [46] M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **54**, 4519 (1996).
- [47] M. Šob, L. G. Wang, and V. Vitek, *Comp. Mater. Sci.* **8**, 100 (1997).
- [48] M. Šob, L. G. Wang, and V. Vitek, *Mat. Sci. Eng. A* **234**, 1057 (1997).
- [49] L. G. Wang, M. Šob, and Z. Zhang, *J. Phys. Chem. Sol.* **64**, 863 (2003).
- [50] M. Zelený and M. Šob, *Phys. Rev. B.* **77**, 155435 (2008).
- [51] M. Zelený, D. Legut, and M. Šob, *Phys. Rev. B.* **78**, 224105 (2008).
- [52] M. Friák and M. Šob, *Phys. Rev. B* **77**, 174117 (2008).
- [53] D. F. Johnson and E. A. Carter, *Journ. Chem. Phys.* **128**, 104703 (2008).

## LITERATURA

- [54] E. Hüger, M. Zelený, T. Káňa, K. Osuch, and M. Šob, *Europhys. Lett.* **83**, 26001 (2008).
- [55] E. Hüger, M. Zelený, T. Káňa, and M. Šob, *Phys. Stat. Sol. RRL* **2**, 117 (2008).
- [56] D. E. Luzzi, M. Yan, M. Šob, and V. Vitek, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 194 (1991).
- [57] M. Yan, M. Šob, D. E. Luzzi, V. Vitek, G. J. Ackland, M. Methfessel, and C. O. Rodriguez, *Phys. Rev. B* **47**, 5571 (1993).
- [58] V. Bizzari, B. Linder, and N. Lindskog, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **68**, 1834 (1989).
- [59] H. Inui, T. Nakamoto, K. Ishikawa, and M. Yamaguchi, *Mater. Sci. Eng. A* **261**, 131 (1999).
- [60] K. Tanaka, K. Nawata, H. Inui, M. Yamaguchi, and M. Koiwa, *Intermetallics* **9**, 603 (2001).
- [61] K. Ito, M. Moriwaki, T. Nakamoto, H. Inui, and M. Yamaguchi, *Mater. Sci. Eng. A* **233**, 33 (1997).
- [62] Y. Umakoshi, T. Sakagami, T. Hirano, and T. Yamane, *Acta Metall. Mater.* **38**, 909 (1990).
- [63] K. Kimura, M. Nakamura, and T. Hirano, *J. Mater. Sci.* **25**, 2487 (1990).
- [64] N. S. Stoloff, ed., *Critical Issues in the Development of High Temperature Structural Materials* (The Minerals, Metals & Materials Society, Kona, Hawaii, 1993).
- [65] S. A. Maloy, T. E. Mitchell, and A. H. Heuer, *Acta Metall. Mater.* **43**, 657 (1995).
- [66] K. Ito, H. Inui, Y. Shirai, and M. Yamaguchi, *Phil. Mag. A* **72**, 1075 (1995).
- [67] H. Inui and M. Yamaguchi, *Intermetallics* **9**, 857 (2001).
- [68] R. D. Field, D. J. Thoma, J. C. Cooley, F. Chu, C. L. Fu, M. H. Yoo, W. L. Hults, and C. M. Cady, *Intermetallics* **9**, 863 (2001).
- [69] K. Ito, T. Yano, T. Nakamoto, H. Inui, and M. Yamaguchi, *Intermetallics* **4**, S119 (1996).
- [70] K. Tanaka, H. Inui, M. Yamaguchi, and M. Koiwa, *Mater. Sci. Eng. A* **261**, 158 (1999).
- [71] F. Chu, M. Lei, S. A. Maloy, J. J. Petrovic, and T. E. Mitchell, *Acta Mater.* **44**, 3035 (1996).
- [72] W. M. Wisscher, *Tech. Rep. LA-UR-91-2884*, Los Alamos (1991).
- [73] A. P. Horsfield, A. M. Bratkovsky, M. Fearn, D. G. Pettifor, and M. Aoki, *Phys. Rev. B* **53**, 12694 (1996).
- [74] V. Vitek, M. Mrověc, R. Gröger, and V. Racherla, *Mat. Sci. Eng. A* **387**, 138 (2004).
- [75] M. J. Cawkwell, M. Mrověc, D. Nguyen-Manh, D. G. Pettifor, and V. Vitek, in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, edited by M. J. Mills, H. Inui, H. Clemens, and C.-L. Fu (Materials Research Society, Warrendale, PA, 2005), vol. 842, paper S2.8.1.

- [76] D. A. Pankhurst, Z. Yuan, D. Nguyen-Manh, M. L. Abel, G. Shao, J. F. Watts, D. G. Pettifor, and P. Tsakiroopoulos, *Phys. Rev. B* **71**, 075114 (2005).
- [77] M. Friák, M. Šob, and V. Vitek, *Phys. Rev. B* **68**, 184101 (2003).
- [78] M. Šob and M. Friák, *Intermetallics* **17**, 523 (2009).
- [79] C. Chen, W. Liu, X. Ma, Q. Shen, Z. Song, and C. Lin, *Thin Solid Films* **517**, 2724 (2009).
- [80] L. F. Mattheis, *Phys. Rev. B* **45**, 3252 (1992).
- [81] A. E. Carlsson and P. J. Meschter, *J. Mater. Res.* **6**, 1512 (1991).
- [82] A. R. Williams, J. Kübler, and C. D. Gelatt, *Phys. Rev. B* **19**, 6094 (1979).
- [83] C. Collinet, W. Wolf, R. Podloucky, and A. Pasturel, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 041910 (2005).
- [84] P. Hermann, B. Tardy, D. Simon, J. M. Guigner, B. Bigot, and J. C. Bertolini, *Surf. Sci.* **307**, 422 (1993).
- [85] R. A. Campbell, J. A. Rodriguez, and D. W. Goodman, *Phys. Rev. B* **46**, 7077 (1992).
- [86] I. Tsiaoussis, C. B. Lioutas, and N. Frangis, *Journal of Microscopy* **223**, 208 (2006).
- [87] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **16**, 255 (1977).
- [88] P. Larson, I. I. Mazin, and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **69**, 064429 (2004).
- [89] F. M. Mueller, A. J. Freeman, J. O. Dimmock, and A. M. Furdyna, *Phys. Rev. B* **1**, 4617 (1970).
- [90] H. Chen, N. E. Brener, and J. Callaway, *Phys. Rev. B* **40**, 1443 (1989).
- [91] B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litrán, J. C. S. López, C. L. Cartes, A. Fernandez, J. Ramirez, J. G. Calbet, and M. Vallet, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237203 (2003).
- [92] Y. Oba, T. Sato, and T. Shinohara, *Phys. Rev. B* **78**, 224417 (2008).
- [93] D. A. Stewart, *J. Appl. Phys.* **101**, 09D503 (2007).
- [94] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [95] M. Fuchs, *Course on calculation of material properties using total energy and force methods and ab initio molecular dynamics*, held at International Centre for Theoretical Physics, Trieste, August 9-18, 1999.
- [96] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [97] N. N. Lebeděv, *Speciální funkce a jejich použití* (SNTL Praha, 1956).
- [98] K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, *Computer Physics Communications* **147**, 71 (2002).
- [99] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, 2007).

## LITERATURA

- [100] P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1985).
- [101] V. Paidar and V. Vitek, in *Intermetallics Compounds: Principles and Practice*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer (John Wiley and Sons, Chichester, 2002), vol. 3, chapter 22.
- [102] T. Káňa, D. Legut, and M. Šob, in *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2005*, edited by I. Dlouhý, J. Švejcar, M. Šob, and B. Strnadel (Ústav fyziky materiálů AVČR, Brno, 2005).
- [103] T. Káňa, D. Legut, and M. Šob, in *VI. pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*, edited by L. Trnková and P. Janderka (Masarykova univerzita, Brno, 2006).
- [104] K. Tanaka, H. Inui, M. Yamaguchi, and M. Koiwa, *Mat. Sci. Eng. A* **261**, 158 (1999).
- [105] M. Čák, M. Šob, V. Paidar, and V. Vitek, in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, edited by M. Palm, B. P. Bewlay, M. Takeyama, J. Wiezorek, and Y.-H. He (Materials Research Society, Warrendale, PA, 2009), vol. 1128, paper U07-10.
- [106] M. Cawkwell, Ph.D. Thesis, University of Pennsylvania, Philadelphia (2005).
- [107] H. Wormeester, E. Hüger, and E. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 854 (1998).
- [108] L. A. Bruce and H. Jaeger, *Phil. Mag. A* **37**, 337 (1978).
- [109] L. A. Bruce and H. Jaeger, *Phil. Mag. A* **40**, 97 (1979).
- [110] P. Bayle-Guillemaud and J. Thibault, *Phil. Mag. A* **77**, 475 (1998).
- [111] T. Káňa, E. Hüger, and M. Šob, in *VII. pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*, edited by L. Trnková and P. Janderka (Masarykova univerzita, Brno, 2007).
- [112] T. Káňa, E. Hüger, and M. Šob, in *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2006*, edited by I. Dlouhý, J. Švejcar, M. Šob, and B. Strnadel (Ústav fyziky materiálů AVČR, Brno, 2006).
- [113] T. Káňa, E. Hüger, and M. Šob, in *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2008*, edited by I. Dlouhý, J. Švejcar, M. Šob, and B. Strnadel (Ústav fyziky materiálů AVČR, Brno, 2008).
- [114] E. Hüger, T. Káňa, M. Šob, K. Osuch, and L. Fritsche, to be published.
- [115] J. Cai, C. Lu, P. H. Yap, and Y. Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 19 (2002).
- [116] F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **65**, 155403 (2002).
- [117] M. J. Mehl, A. Aguayo, L. L. Boyer, and R. de Coss, *Phys. Rev. B* **70**, 014105 (2004).



## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$a, b, c$	mřížkové parametry struktury
AFM	Atomic Force Microscopy, mikroskopie atomových sil
APW	Augmented Plane Wave method, metoda přidružených rovinných vln
ASW	Augmented Spherical Wave method, metoda přidružených sférických vln
bcc	body-centered cubic, kubická prostorově centrovaná struktura
bct	body-centered tetragonal, tetragonální prostorově centrovaná struktura
BOP	Bond Order Potentials, meziatomové potenciály typu Bond Order
DFT	Density Functional Theory, teorie funkcionálu hustoty
dhcp	double hexagonal close-packed, dvojitá hexagonální těsně uspořádaná struktura
$d_{\text{NN}}$	distance of nearest neighbors, vzdálenost nejbližších sousedních atomů
fcc	face-centered cubic, kubická plošně centrovaná struktura
FLAPW	Full-potential Linearized Augmented Plane Wave method, metoda lineari- zovaných přidružených rovinných vln s úplným zahrnutím krystalového potenciálu
f.u.	formula unit, představovaná jedním atomem tranzitivního kovu a jedním atomem křemíku
GGA	Generalized Gradient Approximation, zobecněná gradientová aproximace
HF	Hartreeho-Fockova metoda
hcp	hexagonal close-packed, hexagonální těsně uspořádaná struktura
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave method, metoda linearizovaných při- družených rovinných vln
LDA	Local Density Approximation, aproximace lokální elektronové hustoty
Nb(001)	Povrch niobového substrátu, atomová rovina (001) je rovnoběžná s po- vrchem substrátu
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction, difrakce elektronů s vysokou energií na odraz
RUS	Resonant Ultrasound Spectroscopy, rezonanční ultrazvuková spektro- skopie
sc	simple cubic, prostá kubická struktura
SOI	Silicon On Insulator, křemík na izolátoru
TB-LMTO	Tight Binding Linear Muffin Tin Orbital method, metoda těsné vazby a lineárních muffin-tin orbitalů
TEM	Transmission Electron Microscopy, transmisní elektronová mikroskopie

TM	Transition Metal, tranzitivní kov
VBXPS	Valence-Band X-Ray Photoelectron Spectroscopy, rentgenovská fotoelektronová spektroskopie z valenčního pásu
W(001)	Povrch wolframového substrátu, atomová rovina (001) je rovnoběžná s povrchem substrátu
XRD	X-Ray Diffraction, rentgenová difrakce

## SEZNAM VLASTNÍCH PRACÍ VZTAHUJÍCÍCH SE K TÉMATU DIZERTAČNÍ PRÁCE

- [1] T. Káňa, D. Legut, M. Šob: Possible transformation paths connecting the C11<sub>b</sub>, C40 and C54 structures in MoSi<sub>2</sub>. *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2005*, Brno, 2005, s. 7–14.
- [2] T. Káňa, D. Legut, M. Šob: Energetics of competing MoSi<sub>2</sub> structures. *VI. pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*, Masarykova univerzita, Brno, 2006, s. 56–57.
- [3] T. Káňa, E. Hüger, M. Šob: Ab initio studium fázové stability kovů z prvních principů. *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2006*, Brno, 2006, s. 15–22.
- [4] T. Káňa, E. Hüger, M. Šob: Přechod mezi těsně uspořádanými strukturami paladia. *VII. pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*, Masarykova univerzita, Brno, 2007, s. 76 - 78.
- [5] E. Hüger, M. Zelený, T. Káňa, M. Šob: Spin-orbit coupling in low-dimensional gold. *Phys. Stat. Sol. (RRL)* **2**, No. 3, 2008, s. 117–119.
- [6] E. Hüger, M. Zelený, T. Káňa, M. Šob: A peculiar bonding of sulphur at the Nb(001) surface. *Europhys. Lett.* **83**, 2008, 26001 (6 s.).
- [7] T. Káňa, E. Hüger, M. Šob: Fázové přeměny mezi těsně uspořádanými strukturami paladia. *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2008*, Brno, 2008, s. 187–196.